Chem. 257 rv Roscoe

Chem. 257 zv

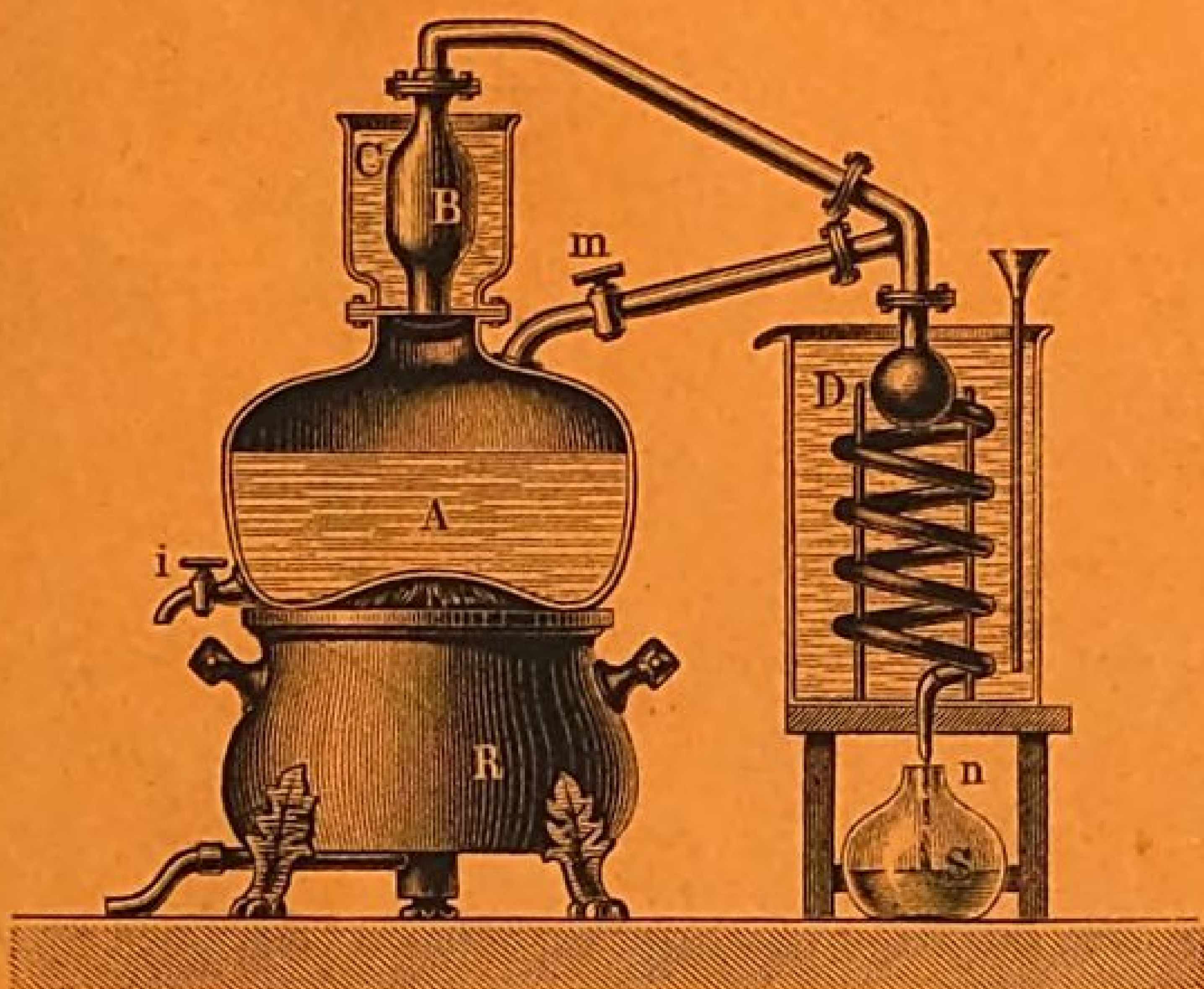
AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

VON

H. E. ROSCOE UND C. SCHORLEMMER,

Professoren der Chemie an der Victoria-Universität, Manchester.



IV

VIERTER BAND.

DIE KOHLENWASSERSTOFFE UND IHRE DERIVATE

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

ZWEITER THEIL.

MIT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

~~ERSTE ABTHEILUNG.~~

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1886.-1889

92 J

6.5

ANKÜNDIGUNG.

Der vierte Band bildet den zweiten Theil der Chemie der Kohlenwasserstoffe oder der organischen Chemie und behandelt die kohlenstoffreicheren oder aromatischen Verbindungen. In der vorliegenden, ersten Abtheilung werden, nach der Einleitung, die Bildung und allgemeinen Eigenschaften der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate besprochen, und die Erkenntniss der Isomeriefälle historisch behandelt. Hierauf wird die Constitution des Benzols erläutert, und die charakteristischen Reactionen der Disubstitutionsproducte werden ausführlich erklärt. Der darauf folgende Abschnitt enthält die Benzolgruppe, so dass die erste Abtheilung ein abgeschlossenes Ganze bildet.

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

VIERTER BAND.

DIE KOHLENWASSERSTOFFE UND IHRE DERIVATE

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

ZWEITER THEIL.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

VON

H. E. ROSCOE UND C. SCHORLEMMER,
Professoren der Chemie an der Victoria-Universität, Manchester.

VIERTER BAND.

DIE KOHLENWASSERSTOFFE UND IHRE DERIVATE

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

ZWEITER THEIL.

MIT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1886 – 1889.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Alle Rechte vorbehalten.

INHALTSVERZEICHNISS

DES

VIERTEN BANDES.

Seite

Aromatische oder kohlenstoffreichere Verbindungen 1
Aromatische Kohlenwasserstoffe 7
Die Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe 13
Die Isomerien der aromatischen Gruppe 28
Die Constitution des Benzols 46
Charakteristische Reactionen der Disubstitutionsproducte . . 55
Benzolgruppe . 58
Benzol . 58
Additionsproducte des Benzols 70
Chlorsubstitutionsproducte des Benzols 72
Bromsubstitutionsproducte des Benzols 76
Jodsubstitutionsproducte des Benzols 78
Fluorsubstitutionsproducte des Benzols 79
Nitrososubstitutionsproducte des Benzols 79
Nitrosubstitutionsproducte des Benzols 80
Benzolsulfonsäuren . 85
Nitrobenzolsulfonsäuren 88
Hydroxybenzole und damit verwandte Körper 89
Phenol . 89
Aether des Phenyls . 95
Ester des Phenyls mit unorganischen Säuren 97
Ester des Phenyls mit organischen Säuren 100
Chlorsubstitutionsproducte des Phenols 102
Bromsubstitutionsproducte des Phenols 104
Jodsubstitutionsproducte des Phenols 105
Nitrosubstitutionsproducte des Phenols 106
Halogensubstitutionsproducte der Mononitrophenole 108
Phenolmonosulfonsäuren 115
Phenoldisulfonsäuren . 116
Substituirte Phenolsulfonsäuren 117
Schwefelverbindungen des Phenyls 117
Dihydroxybenzole und verwandte Verbindungen 120
Orthodihydroxybenzol oder Pyrocatechin 120
Metadihydroxybenzol oder Resorcin 124

Seite
Chlorsubstitutionsproducte des Resorcins 127
Bromsubstitutionsproducte des Resorcins 128
Jodsubstitutionsproducte des Resorcins 128
Nitrosubstitutionsproducte des Resorcins 129
Paradihydroxybenzol oder Hydrochinon 131
Chlorsubstitutionsproducte des Hydrochinons 136
Bromsubstitutionsproducte des Hydrochinons 137
Nitrosubstitutionsproducte des Hydrochinons 138
Chinon oder Benzochinon . 139
Chlorsubstitutionsproducte des Chinons 142
Bromsubstitutionsproducte des Chinons 146
Jodsubstitutionsproducte des Chinons 147
Nitrosubstitutionsproducte des Chinons 147
Chinhydrone . 148
Chinonoxime oder Nitrosophenole 153
Farbstoffe aus Chinonoximen und Phenolen 158
Trihydroxybenzole . 162
Pyrogallol . 163
Phloroglucin . 166
Oxyhydrochinon . 170
Hexhydroxybenzol . 171
Quercit . 173
Amidoderivate des Benzols . 174
Amidobenzol oder Anilin . 174
Salze des Anilins . 179
Secundäre und tertiäre Aniline 180
Anilide . 187
Phenylamidine . 193
Cyanverbindungen des Benzols 195
Phenylcarbamide . 199
Phenylguanidine . 202
Halogensubstitutionsproducte des Anilins 203
Chloraniline . 204
Dichloraniline . 205
Trichloraniline . 206
Bromaniline . 206
Dibromaniline . 207
Tribromaniline . 207
Jodaniline . 207
Nitrosubstitutionsproducte des Anilins 208
Nitraniline . 209
Dinitraniline . 210
Trinitranilin . 211
Chlornitraniline . 211
Bromnitraniline . 212
Jodnitraniline . 212
Amidobenzolsulfonsäuren . 212
Diamidobenzole oder Phenylendiamine 213
Orthodiamidobenzol . 214
Metadiamidobenzol . 215
Paradiamidobenzol . 216
Harnstoffderivate der Diamidobenzole 219
Triamidobenzole . 221

Seite

Amidophenole 221
Amidodioxybenzole 226
Amidotrioxybenzole 228
Amidotetroxybenzole 228
Amidoderivate des Chinons 229
Thioamidoverbindungen 232
Diazoderivate des Benzols 236
Hydrazinderivate des Benzols 246
Säurederivate des Phenylhydrazins oder Phenylhydrazide 252
Verbindungen des Phenylhydrazins mit Aldehyden und Ketonen . 254
Verbindungen des Phenylhydrazins mit Cyanhydrinen 257
Azoderivate des Benzols 258
Oxy- und Amidoderivate des Azobenzols. Azofarbstoffe 270
Die Induline 281
Mauveïn und die Safranine 286
Schwefelhaltige Farbstoffe aus Amidobasen 298
Phosphorderivate des Benzols 308
Arsenderivate des Benzols 323
Antimonderivate des Benzols 326
Borderivate des Benzols 326
Siliciumderivate des Benzols 328
Zinnderivate des Benzols 329
Quecksilberderivate des Benzols 332
Toluolgruppe 335
Toluol oder Methylbenzol 335
Additionsproducte des Toluols 337
Chlorsubstitutionsproducte des Toluols 338
Monochlortoluole 339
Dichlortoluole 340
Bromsubstitutionsproducte des Toluols 341
Monobromtoluole 341
Dibromtoluole 342
Jodsubstitutionsproducte des Toluols 343
Fluorsubstitutionsproducte des Toluols 343
Nitrosubstitutionsproducte des Toluols 343
Mononitrotoluole 343
Dinitrotoluole 346
Trinitrotoluole 347
Chlornitrotoluole 348
Bromnitrotoluole 349
Toluolsulfonsäuren 349
Toluolmonosulfonsäuren 349
Toluoldisulfonsäuren 351
Toluoltrisulfonsäuren 352
Monohydroxytoluole und verwandte Körper 352
Kresole 352
Dihydroxytoluole und verwandte Körper 360
Homopyrocatechin 360
Orcin 365
Chlorsubstitutionsproducte 368
Bromsubstitutionsproducte 368
Jodsubstitutionsproducte 368
Nitrosubstitutionsproducte 368

	Seite
Kresorcin	373
Toluhydrochinon	374
Toluchinon	375
Substitutionsproducte des Toluchinons	376
Toluchinoximverbindungen	376
Trihydroxytoluole	379
Amidoderivate des Toluols	379
Amidotoluole oder Toluidine	379
Halogensubstitutionsproducte der Toluidine	391
Chlortoluidine	391
Bromtoluidine	392
Jodtoluidine	392
Nitrotoluidine	392
Dinitrotoluidine	394
Diamidotoluole oder Tolylendiamine	395
Diazoderivate des Toluols	397
Hydrazinderivate des Toluols	398
Azoderivate des Toluols	398
Phosphorderivate des Toluols	404
Arsenderivate des Toluols	406
Antimonderivate des Toluols	407
Bor- und Siliciumderivate des Toluols	408
Quecksilberderivate des Toluols	408
Benzylgruppe	410
Benzylalkohol	410
Aether des Benzyls	414
Benzylester	416
Substitutionsproducte des Benzylalkohols und seiner Derivate	418
Schwefelverbindungen des Benzyls	424
Selenverbindungen des Benzyls	427
Stickstoffbasen des Benzyls	428
Benzylamine	428
Gemischte Benzylamine	433
Substitutionsproducte der Benzylamine	435
Benzylhaltige Säureamide und verwandte Verbindungen	437
Phosphorverbindungen des Benzyls	440
Arsenverbindungen des Benzyls	441
Siliciumverbindungen des Benzyls	442
Benzoylgruppe	443
Benzaldehyd	444
Benzidenverbindungen	450
Substitutionsproducte der Benzidenverbindungen	457
Benzoësäure	463
Salze und Ester der Benzoësäure	471
Oxide des Benzoyls	476
Haloidverbindungen des Benzoyls	478
Schwefelverbindungen des Benzoyls	480
Stickstoffverbindungen des Benzoyls	482
Hippursäure	489
Benzenylverbindungen	500
Benzonitril und Derivate	503
Benzimidoäther	506
Benzenylamidine	507

Seite

Benzenyloximverbindungen . 511
Halogensubstitutionsproducte der Benzoësäure 520
Monochlorbenzoësäuren . 521
Dichlorbenzoësäuren . 524
Trichlorbenzoësäuren . 525
Tetrachlorbenzoësäure . 525
Monobrombenzoësäuren . 526
Dibrombenzoësäuren . 527
Tribrombenzoësäuren . 527
Monojodbenzoësäuren . 528
Monofluorbenzoësäuren . 528
Nitrosubstitutionsproducte der Benzoësäure 529
Mononitrobenzoësäuren . 531
Dinitrobenzoësäuren . 535
Trinitrobenzoësäure . 537
Chlornitrobenzoësäuren . 537
Bromnitrobenzoësäuren . 538
Jodnitrobenzoësäuren . 538
Monamidobenzoësäuren . 539
Chloramidobenzoësäuren . 553
Bromamidobenzoësäuren . 553
Jodamidobenzoësäuren . 553
Nitroamidobenzoësäuren . 554
Dinitroamidobenzoësäuren . 556
Diamidobenzoësäuren . 556
Triamidobenzoësäure . 558
Diazoderivate der Benzoësäure 558
Hydrazinbenzoësäuren . 561
Azoderivate der Benzoësäure 562
Monosulfobenzoësäuren . 565
Disulfobenzoësäuren . 570
Chlorsulfobenzoësäuren . 570
Bromsulfobenzoësäuren . 571
Nitrosulfobenzoësäuren . 571
Amidosulfobenzoësäuren . 571
Benzophosphinsäure . 571
Benzarsinsäuren . 573

Oxybenzylgruppe . 575
Oxybenzylalkohole . 575
Oxybenzaldehyde . 580
Orthoxybenzaldehyd oder Salicylaldehyd 580
Substitutionsproducte des Salicylaldehyds 586
Metoxybenzaldehyd . 587
Paroxybenzaldehyd . 588
Oxybenzoësäuren . 590
Orthoxybenzoësäure oder Salicylsäure 590
Salicylsäureester . 599
Alkylsalicylsäuren . 599
Ester der Alkylsalicylsäuren 599
Substitutionsproducte der Salicylsäure 605
Metaoxybenzoësäure . 610
Substitutionsproducte der Metaoxybenzoësäure 614
Paraoxybenzoësäure . 616

Seite
Substitutionsproducte der Paraoxybenzoësäure 623
Substitutionsproducte der Anissäure 625
Anisenyloximverbindungen . 627
Dioxybenzyl- und Dioxybenzoylverbindungen 631
Dioxybenzoësäuren . 636
Symmetrische Metadioxybenzoësäure oder α-Resorcylsäure 644
Asymmetrische Metadioxybenzoësäure oder β-Resorcylsäure . . . 645
Benachbarte Metadioxybenzoësäure oder γ-Resorcylsäure 646
Oxysalicylsäure oder Paradioxybenzoësäure 647
Trioxybenzoësäuren . 648
Gallussäure . 648
Pyrogallocarbonsäure . 661
Phloroglucincarbonsäure . 663
Oxyhydrochinoncarbonsäure 663
Constitution der Trioxybenzoësäuren 663
Chinasäure . 664
Xylolgruppe . 668
Xylole oder Dimethylbenzole 671
Substitutionsproducte der Xylole 673
Halogensubstitutionsproducte der Xylole 673
Nitrosubstitutionsproducte der Xylole 676
Xylolsulfonsäuren . 678
Hydroxylole oder Xylenole 680
Dihydroxyxylole . 682
Trihydrooxyxylole . 683
Xylochinone . 684
Amidoderivate der Xylole . 685
Amidoxylole oder Xylidine 685
Nitroxylidine . 687
Diamine und Triamine der Xylole 688
Xylylverbindungen . 690
Xylylalkohole . 690
Xylylamine . 691
Tolualdehyde . 692
Toluylsäuren . 693
Oxytolualdehyde . 700
Oxytoluylsäuren . 701
Dioxytolualdehyde . 705
Dioxytoluylsäuren . 706
Xylylenalkohole . 716
Methoxylbenzoësäuren . 718
Aldehyde und Aldehydsäuren 722
Die Phtalsäuren . 725
Phtalsäure . 726
Additionsproducte der Phtalsäure 742
Halogensubstitutionsproducte der Phtalsäure 743
Nitrophtalsäuren . 745
Amidophtalsäuren . 747
Sulfophtalsäuren . 748
Isophtalsäure . 750
Additionsproducte der Isophtalsäure 753
Substitutionsproducte der Isophtalsäure 753
Terephtalsäure . 754

Seite

Additionsproducte der Terephtalsäure 757
Substitutionsproducte der Terephtalsäure 759
Methoxyloxybenzoësäuren . 761
Aldehydoxybenzoësäuren . 761
Oxyphtalsäuren . 763
Methoxyldioxybenzoësäuren 767
Dioxyphtalsäuren . 778
Trioxyphtalsäuren . 787
Tetroxyphtalsäuren . 787

Styrolgruppe . 788
Aethylbenzol . 788
Styrolylverbindungen . 791
Phenylacetylverbindungen 793
Halogensubstitutionsproducte der Phenylessigsäure 799
Nitrophenylessigsäuren . 800
Amidophenylessigsäuren . 802
Oxyphenylessigsäuren . 806
Styrolen, Aethenylbenzol oder Phenyläthylen 808
Substitutionsproducte des Styrolens 813
Phenylglycolylverbindungen 823
Aromatische Substitutionsproducte der Mandelsäure 831
Benzoylmethylverbindungen 835
Methylphenylketon . 835
Benzoylmethylalkohol . 839
Indazolgruppe . 842
Benzoylformylverbindungen 845
Isatin . 850
Aethenylbenzol oder Phenylacetylen 873

Cumolgruppe . 875
Trimethylbenzole . 876
Halogensubstitutionsproducte der Trimethylbenzole 878
Nitrotrimethylbenzole . 881
Trimethylbenzolsulfonsäuren 883
Trimethylhydroxybenzole . 884
Trimethyldihydroxybenzole 886
Amidotrimethylbenzole . 887
Mesitylverbindungen . 891
Dimethylbenzolcarbonsäuren 892
Substitutionsproducte der Dimethylbenzolcarboxylsäure 895
Dimethyloxybenzolcarbonsäuren 898
Dimethyldioxybenzolcarbonsäuren 900
Mesitenverbindungen . 900
Pseudocumylenverbindungen 901
Methylbenzoldicarbonsäuren 901
Methyloxybenzoldicarbonsäuren 904
Mesitenylverbindungen . 905
Benzoltricarbonsäuren . 905
Oxybenzolaldehydodicarbonsäuren 908
Oxybenzoltricarbonsäuren 908
Phloroglucintricarbonsäure 910
Methyläthylbenzole . 910
Tolylmethylketone . 911

Seite

Aethylbenzolcarbon- oder Aethylphenylameisensäuren 912
Methylphenylessigsäuren . 913
Methylstyrolen oder Tolyläthylen 913
Methylphenyloxyessigsäuren 914
Ketonsäuren . 914
Homophtalsäuren . 915
Phtalidcarbonsäure . 917
Propylbenzole . 918
Phenylpropylalkohole . 923
Ketone $C_9H_{10}O$. 924
Phenylpropionylverbindungen 925
Oxyphenylpropionsäuren . 933
Dioxyphenylpropionsäuren 936
Phenyloxypropionsäuren . 937
Ketonsäuren $C_8H_7O . CO_2H$ 945
Phenylpropenylverbindungen 949
Phenyldioxypropionsäuren 950
Phenylpropylen . 953
Phenylallylverbindungen . 961
Phenylacrylverbindungen . 964
Cinnamaldehyd . 964
Zimmtsäure oder β-Phenylacrylsäure 968
Halogensubstitutionsproducte der Zimmtsäure 973
Nitrozimmtsäuren . 974
Amidozimmtsäuren . 975

Carbostyrilgruppe . 978
Hydrazinverbindungen der Zimmtsäure 984
Atropasäure oder α-Phenylacrylsäure 986
Phenylhydroxyacrylsäuren 988
Oxyphenylacrylaldehyde . 991
Oxyphenylacrylsäuren . 992
Dioxyphenylacrylsäuren . 1001

Phenylpropiolgruppe . 1011
Indole C_9H_9N . 1015
Indolcarbonsäure . 1019

Cymolgruppe . 1021
Tetramethylbenzole . 1021
Trimethylbenzolcarbonsäuren 1026
Dimethylbenzoldicarbonsäuren 1028
Benzoltetracarbonsäuren . 1028
Dioxybenzoltetracarbonsäuren 1031
Dimethyläthylbenzole . 1031
Säuren $C_{10}H_{12}O_3$ und $C_{10}H_{10}O_3$ 1032
Diäthylbenzole . 1033
Phenylendiessigsäuren . 1034
Methylpropylbenzole . 1034
Cymylverbindungen . 1048
Propylbenzoësäuren . 1049
Propyloxybenzoësäuren . 1053
Oxypropylbenzoësäuren . 1054
Tolylpropionsäuren . 1055
Zweibasische Säuren und Derivate 1056

Seite

Methylpropenylbenzol und Derivate 1057
Phtaläthimidylessigsäure . 1060
Butylbenzole . 1061
Alkohole und Ketone 1062
Phenylbuttersäuren . 1063
Phenyloxybuttersäuren 1063
Ketonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$ 1064
Benzoylaceton und Benzoylpyrotraubensäure 1065
Zweibasische Säuren $C_6H_5 . C_2H_3(CO_2H)_2$ 1066
Phenylbutylene oder Butenylbenzole 1068
Phenylcrotonsäuren 1069
Oxyphenylcrotonsäuren 1072
Dioxyphenylcrotonsäuren 1073
Trioxyphenylcrotonsäuren 1075
Ketone $C_{10}H_{10}O$. 1076
Ketone $C_{10}H_{10}O_2$ 1077
Ketonsäuren $C_{10}H_8O_3$ 1077
Zweibasische Säuren $C_{10}H_8O_4$ 1078
Kohlenwasserstoffe $C_6H_5 . C_4H_5$ 1079
Indole $C_{10}H_{11}N$. 1079

Laurolgruppe . 1082

Pentamethylbenzol . 1082
s-Methyldiäthylbenzol 1085
Dimethylpropylbenzole 1085
Methylbutylbenzole oder Butyltoluole 1087
Pentylbenzole . 1089
Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$ und Derivate 1091
Oxysäuren $C_{11}H_{14}O_3$ 1092
Dioxysäuren $C_{11}H_{14}O_6$ 1094
Ketone $C_{11}H_{14}O$. 1094
Diketone $C_{11}H_2O_2$ 1095
Ketonsäuren . 1096

Zweibasische Säuren . 1098

Dimethylhomophtalsäure 1098
Dreibasische Säuren 1102
Säuren $C_6H_5 . C_4H_6 . CO_2H$ 1103
Cumarine . 1104
Oxycumarine . 1105
Säuren $C_6H_5 . C_4H_4 . CO_2H$ 1105
Indolderivate mit elf Atomen Kohlenstoff 1107

Mellitholgruppe . 1109

Kohlenwasserstoffe und Derivate 1109
Hexmethylbenzol oder Mellithol 1109
Mellithsäure . 1110
s-Triäthylbenzol . 1116
Dipropylbenzole . 1116
Amyltoluole . 1117
Isohexylbenzol . 1117
Säuren $C_{12}H_{16}O_2$ 1117
Ketone und Ketonsäuren 1118
Zweibasische Säuren 1120
Kohlenwasserstoffe und Derivate 1122

Seite

Säuren $C_{12}H_{14}O_2$ 1123
Zweibasische ungesättigte Säuren 1124
Kohlenwasserstoffe und Derivate 1126
Verbindungen mit mehr als zwölf Atomen Kohlenstoff 1127
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und Derivate 1127
Pipitzahoïnsäure 1130
Alkohole $C_nH_{2n-6}O$ 1131
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} 1134
Alkohole $C_nH_{2n-8}O$ 1135

Gruppe der Terpene und Campher 1140
Pinengruppe 1144
Camphengruppe 1148
Oxydationsproducte des Camphers 1169
Limonengruppe 1177
Dipentengruppe 1181
Sylvestrengruppe 1190
Terpinolengruppe 1191
Terpinengruppe 1192
Phellandrengruppe 1193
Mit den Campherarten verwandte Verbindungen 1194
Isomere des Borneols 1196
Isomere und Homologe des Camphers 1199
Sesquiterpene und Sesquicampher 1200
Diterpene 1203
Säuren $C_{20}H_{30}O_2$ 1204
Guajacsäure 1207
Polyterpene 1208

Aromatische oder kohlenstoffreichere Verbindungen.

(1) Unter dem Namen aromatische Verbindungen fasste man zuerst eine kleine Anzahl in der Natur vorkommender Körper zusammen, welche aromatisch riechen und schmecken, wie man überhaupt früher chemische Verbindungen nur nach ihren äusserlichen Eigenschaften zusammenstellte, und es auch jetzt noch thut, wie die Abschnitte Farbstoffe, Bitterstoffe u. s. w. in unseren Lehrbüchern zeigen. In denselben sind die Körper beschrieben, deren Constitution noch unbekannt ist, und welche man daher nicht auf irgend eine andere Weise in das System unterbringen kann, weshalb Gerhardt sie „*corps à sérier*“ nannte. Während früher ein Hauptabschnitt der organischen Chemie solchen Verbindungen gewidmet war, wird derselbe von Tag zu Tag kleiner und mit dem Fortschritt der Wissenschaft einst ganz verschwinden.

Mit den aromatischen Verbindungen ist es schon längere Zeit so ergangen; ihre nähere Untersuchung zeigte, dass sie, ausser ihrem eigenthümlichen Geruch oder Geschmack, auch chemisch durch verwandtschaftliche Bande mit einander verknüpft sind. Den ersten Schritt hierzu thaten Wöhler und Liebig 1832 durch ihre classischen „Untersuchungen über das Radical der Benzoësäure [1]“. In der Einleitung sagen sie: „Wenn es gelingt, in dem dunkeln Gebiet der organischen Natur auf einen lichten Punkt zu treffen, der uns wie einer der Eingänge erscheint, durch die wir vielleicht auf die wahren Wege zur Erforschung und Erkennung dieses Gebietes gelangen können, so hat man immer Ursache sich Glück zu wünschen, selbst wenn man sich der Unerschöpftheit des vorgesetzten Gegenstandes bewusst ist. Auch möchten wohl hier, wo Vorarbeiten und Materialien noch so wenig Hülfe darbieten, umfassende und durchgreifende Arbeiten gegenwärtig noch nicht zu erwarten sein. Unter solchem Gesichtspunkte möge man die nach-

[1]) Ann. Pharm. 3, 249.

folgenden Versuche betrachten, welche, was ihre Ausdehnung und ihren Zusammenhang mit anderen Erscheinungen betrifft, noch ein weites, fruchtbares Feld zu bebauen übrig lassen."

Dieses weite Feld ist das Gebiet der aromatischen Verbindungen; es hat sich fruchtbarer gezeigt, als Wöhler und Liebig ahnen konnten.

Sie bemerken zunächst, dass das Oel der bitteren Mandeln sich vor anderen ähnlichen Körpern dadurch auszeichnet, durch die zuerst von Stange richtig erforschte Eigenschaft, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und in Benzoësäure überzugehen, eine Verbindung, welche schon im Anfange des 17. Jahrhunderts aus dem wohlriechenden Benzoëharz abgeschieden wurde. Sie zeigen dann, dass beide Verbindungen dasselbe Radical Benzoyl, C_7H_5O, enthalten, dass das Bittermandelöl als Benzoylwasserstoff, C_7H_6O, aufzufassen ist, der durch Oxydation in Benzoësäure oder Benzoylsäure, $C_7H_6O_2$, übergeht. Indem man im Benzoylwasserstoff ein Atom Wasserstoff durch die Elemente der Chlorgruppe, Cyan oder Schwefel ersetzt, erhält man andere Verbindungen dieses Radicals.

Durch Destillation von Benzoësäure mit gelöschtem Kalk erhielt dann Mitscherlich den Kohlenwasserstoff, C_6H_6, der aus der Benzoësäure durch Abspaltung von Kohlendioxid entsteht, und den er Benzin nannte, welchen Namen Liebig in Benzol umänderte. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure geht derselbe, wie Mitscherlich fand, in Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, über, und Zinin zeigte dann, dass man den Sauerstoff dieser Verbindung durch Wasserstoff ersetzen kann, und so ein basisches Oel erhält, welches sich bald identisch erwies mit Anilin, C_6H_7N, das Fritzsche durch Destillation von Indigo mit Aetzkali erhalten hatte. Derselbe fand dann, dass bei der Behandlung des Indigos mit Aetzkali sich zunächst Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2$, bildet, welche bei der Destillation in Kohlendioxid und Anilin zerfällt. Gerhardt fand später, dass durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranilsäure dieselbe in Salicylsäure, $C_7H_6O_3$, verwandelt wird, welche zuerst im ätherischen Oel von *Spiraea Ulmaria*, neben Salicylwasserstoff, $C_7H_6O_2$, aufgefunden wurde. Beide Verbindungen stehen in derselben Beziehung zu einander, wie Benzoylwasserstoff zu Benzoësäure; gerade wie letztere durch Abspaltung von Kohlendioxid in Benzol übergeht, entsteht aus der Salicylsäure Carbolsäure, C_6H_6O, welche auch neben Benzol im Steinkohlentheer enthalten ist, zusammen mit Toluol, C_7H_8, das seinen Namen davon erhielt, dass es zuerst durch Destillation des wohlriechenden Tolubalsams erhalten wurde. Dasselbe ist dem Benzol sehr ähnlich; durch Einwirkung von Salpetersäure geht es in Nitrotoluol, $C_7H_7NO_2$, über, das leicht in die Base Toluidin, C_7H_9N, verwandelt werden kann.

Aus diesen Untersuchungen ergab sich ein inniger Zusammenhang zwischen einer Reihe von Verbindungen, welche 6 und 7 Atome Kohlenstoff enthalten:

Benzol C_6H_6	Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	Anilin C_6H_7N	Carbolsäure C_6H_6O
Toluol C_7H_8	Nitrotoluol $C_7H_7NO_2$	Toluidin C_7H_9N	—
Benzoylwasserstoff C_7H_6O	—	—	Salicylwasserstoff $C_7H_6O_2$
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	—	—	Salicylsäure $C_7H_6O_3$

Man lernte bald viele solcher Gruppen kennen, und behielt für sie die Bezeichnung aromatische Verbindungen bei, obgleich sich unter diesen viele Körper finden, welche geruchlos sind oder deren Geruch nichts weniger als aromatisch ist. Der Name aromatische Verbindungen hat dieselbe Berechtigung, wie die Bezeichnung „Fettkörper", unter welcher man jetzt fast alle, nicht der aromatischen Reihe angehörenden organischen Verbindungen zusammenfasst (R. Meyer).

Ein scharfer Unterschied zwischen aromatischen Verbindungen und anderen Gruppen war vorläufig nicht zu finden, da man viele Körper kannte, welche sowohl ihren Zersetzungen als ihren Verbindungsverhältnissen nach ebensogut der einen als der anderen Abtheilung zugezählt werden konnten (Limpricht), und so geschah es, dass viele Verbindungen, welche entschieden der aromatischen Gruppe angehören, nicht mit diesen abgehandelt wurden. Auf der anderen Seite aber waren damals Uebergänge von Körpern, die man unzweifelhaft als aromatische betrachtete, in Verbindungen aus der Classe der Fettkörper und der damit verwandten wasserstoffärmeren, oder umgekehrt Umwandlungen der letzteren in aromatische Substanzen nicht bekannt (Kekulé).

(2) Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen wurde keine Meinung ausgesprochen, bis 1865 Kekulé eine Theorie aufstellte, welche ein unerwartetes Licht auf diese, bis dahin ziemlich vernachlässigte Gruppe warf[1]). Dieselbe hatte zur Folge, dass dieses Gebiet nun auf das Eifrigste bearbeitet wurde und noch wird. Vielleicht wird darin des Guten zu viel gethan, zum Nachtheil anderer Gebiete, wo noch Vieles aufzuklären ist.

Hierzu muss übrigens bemerkt werden, dass das Studium der aromatischen Verbindungen einen besonderen Reiz ausübt, da alle natürlichen und künstlichen Farbstoffe, sowie fast alle heilkräftigen oder giftigen Alkaloïde u. s. w. zu dieser Classe gehören.

Kekulé sagt:

„Wenn man sich von der atomistischen Constitution der aromatischen Verbindungen Rechenschaft geben will, so muss man zunächst wesentlich den folgenden Thatsachen Rechnung tragen:

[1]) Bull. Soc. chim. 1865, **1**, 98.

1) Alle aromatischen Verbindungen, selbst die einfachsten, sind an Kohlenstoff verhältnissmässig reicher als entsprechende Verbindungen aus der Classe der Fettkörper.

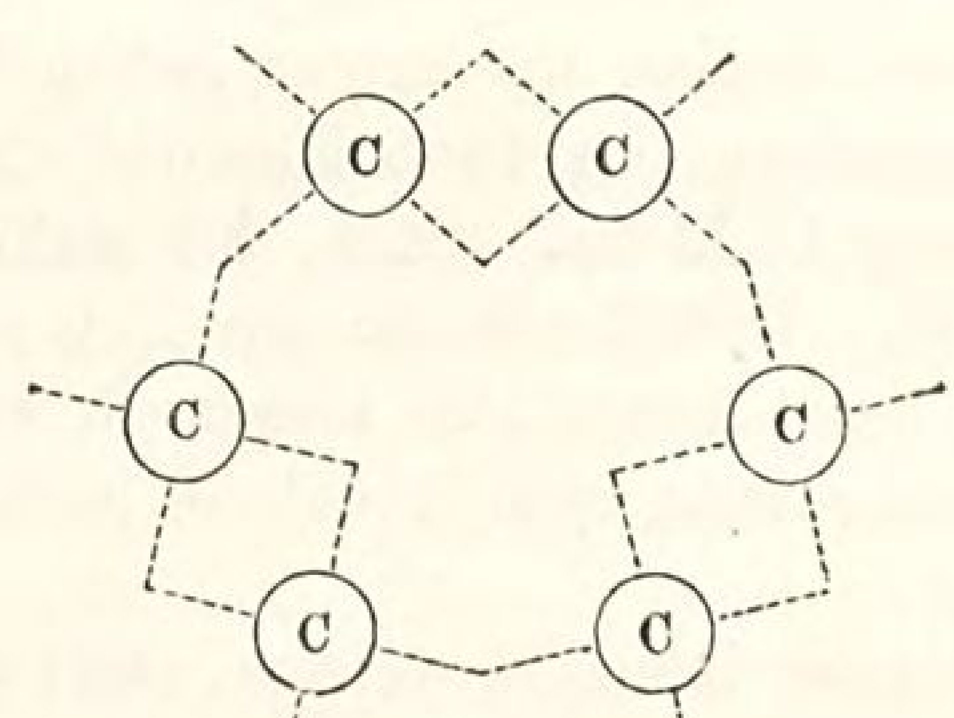
2) Unter den aromatischen Verbindungen giebt es, ebenso wie unter den Fettkörpern, zahlreiche homologe Substanzen.

3) Die einfachsten aromatischen Substanzen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff.

4) Alle Umwandlungsproducte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit, sie gehören sämmtlich der Gruppe der „aromatischen Verbindungen" an. Bei tiefer eingreifenden Reactionen wird zwar häufig ein Theil des Kohlenstoffs eliminirt, aber das Hauptproduct enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff. Die Zersetzung hält bei Bildung dieser Producte ein, wenn nicht eine vollständige Zerstörung der organischen Gruppe eintritt."

„Diese Thatsachen berechtigen zu der Annahme, dass in allen aromatischen Verbindungen ein und dieselbe Atomgruppe, oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten ist, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. Innerhalb dieses Kernes sind die Kohlenstoffatome gewissermaassen in engerer Verbindung, oder in dichterer Aneinanderlagerung; daher kommt es, dass alle aromatischen Verbindungen verhältnissmässig reich an Kohlenstoff sind. An diesen Kern können sich dann weitere Kohlenstoffatome anlagern, und zwar in derselben Weise und nach denselben Gesetzen, wie dies bei den Fettkörpern der Fall ist; so erklärt sich die Existenz der homologen Verbindungen [1])."

Im aromatischen Kern sind nun nach Kekulé die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd durch je eine oder je zwei Verbindungseinheiten in ringförmiger Stellung an einander gekettet, wie die folgende graphische Formel verdeutlicht:



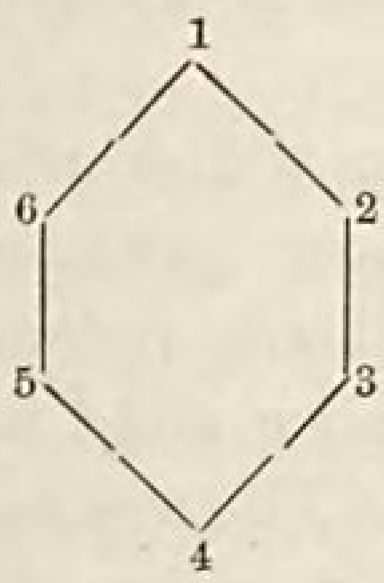
Wenn die sechs freien Verbindungseinheiten des Kerns mit Wasserstoff gesättigt werden, so erhält man die einfachste aromatische Verbindung, das Benzol, C_6H_6. Von ihm lassen sich alle aromatischen Verbindungen ableiten, wie die der Fettkörper vom Methan. Man kann daher das Benzol als das Sumpfgas der aromatischen Gruppe bezeichnen und letztere als die Gruppe der Benzolderivate definiren.

[1]) Lehrb. 2, 195.

(3) Kekulé's Formel trägt auch ausser den oben erwähnten Thatsachen noch folgenden Rechnung, welche hier nur kurz erwähnt werden, da sie später ausführlicher zu besprechen sind:

1) Bei den Monosubstitutionsproducten des Benzols kommen keine Fälle von Isomerie vor, da die sechs Wasserstoffatome dieses Kohlenwasserstoffs gleichwerthig sind.

2) Werden zwei Wasserstoffatome durch Elemente oder Radicale, welche man Seitenketten nennt, ersetzt, so können, einerlei ob die eintretenden Elemente oder Seitenketten identisch oder verschieden sind, drei isomere Verbindungen entstehen, wie die Erfahrung gezeigt hat. Die Isomerie ist dadurch bedingt, dass die Körper, welche Wasserstoff ersetzen, verschiedene Stellungen einnehmen. Indem man das Benzol durch ein Sechseck darstellt, in dessen Ecken sich die Kohlenstoffatome befinden und dieselben mit Zahlen bezeichnet,



so sieht man leicht ein, dass drei verschiedene Dibrombenzole, $C_6H_4Br_2$, oder Nitrobrombenzole, $C_6H_4(NO_2)Br$, existiren können, in welchen das Brom oder Nitroxyl folgende Stellungen einnimmt:

Br : Br = 1 : 2
Br : Br = 1 : 3
Br : Br = 1 : 4
Br : NO_2 = 1 : 2
Br : NO_2 = 1 : 3
Br : NO_2 = 1 : 4

Jede andere Stellung ist mit einer derselben identisch. Man kann dieselben unterscheiden als benachbart, getrennt und gegenüberstehend.

Trisubstitutionsproducte des Benzols, welche identische Elemente oder Seitenketten enthalten, können ebenfalls nur in drei Modificationen auftreten:

1 : 2 : 3
1 : 2 : 4
1 : 3 : 5

Man bezeichnet dieselben als benachbart, asymmetrisch und symmetrisch.

Ferner ist leicht einzusehen, dass, wenn vier Atome Wasserstoff durch dieselben Elemente oder Radicale ersetzt werden, ebenfalls nur

drei isomere Verbindungen entstehen können, und wenn fünf in derselben Weise ersetzt werden, keine Isomerie mehr möglich ist.

Sind dagegen die eintretenden Elemente oder Radicale nicht identisch, so vermehrt sich die Anzahl der Isomerien; so kennt man sechs Nitrodibrombenzole, $C_6H_3(NO_2)Br_2$, in denen, wenn man dem Nitroxyl die Stellung 1 giebt, die Bromatome folgende Stellungen einnehmen:

1 : 2 : 3
1 : 2 : 4
1 : 2 : 5
1 : 2 : 6
1 : 3 : 4
1 : 3 : 5

Sind aber alle drei oder mehr Elemente oder Seitenketten verschieden, so wird natürlich die Anzahl der möglichen Isomerien noch zahlreicher.

3) Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Benzol entstehen Substitutionsproducte; unter gewissen Bedingungen kann es aber auch Additionsproducte bilden, indem es sich mit zwei, vier oder sechs Atomen eines Halogens, aber nicht mit mehr verbindet.

Bei der Aufstellung seiner Theorie sagt Kekulé:

„Einzelne Chemiker scheinen der Ansicht zuzuneigen, das Benzol und die mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe leiteten sich aus den in die Classe der Fettkörper gehörigen Kohlenwasserstoffen durch einfachen Austritt von Wasserstoff und dadurch veranlasstes Zusammenschieben der Kohlenstoffatome her. Ich kann diese Ansicht nicht theilen; ich glaube vielmehr, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6, der sich vielleicht aus C_6H_{12} durch Wasserstoffentziehung wird darstellen lassen, . . . mit dem Benzol nur isomer, aber nicht identisch sein wird."

Ein solcher Kohlenwasserstoff ist jetzt bekannt; derselbe ist das Dipropinyl, $CH{\equiv}C.CH_2.CH_2.C{\equiv}CH$ (Bd. III, §. 854), welches sich mit Brom heftig zu dem Tetrabromid, $C_6H_6Br_4$, vereinigt und dann beim Erwärmen mit Brom ein Octobromid, $C_6H_6Br_8$, bildet. Das isomere Benzol verhält sich ganz verschieden, indem es sich nur schwierig mit Chlor oder Brom vereinigt und nicht mehr als sechs Atome aufnehmen kann. Die Bildung dieser Additionsproducte ist ganz analog der des Aethylendibromids aus Aethylen; wie bei diesem, so geht auch beim Benzol die zweifache Verkettung der Kohlenstoffatome in die einfache über; aber die ringförmige Bindung bleibt erhalten. Durch Einwirkung von Alkalien auf Aethylendibromid geht es in Bromäthylen über, und Benzolhexbromid wird so in Tribrombenzol verwandelt.

(4) Die Substitutionsproducte des Benzols verhalten sich ganz verschieden von denen der Paraffine.

Durch Einwirkung von Chlor entsteht Monochlorbenzol, C_6H_5Cl, welches man früher als das Chlorid eines einwerthigen Alkoholradicals

ansah und Phenylchlorid nannte. Es zeigt aber durchaus nicht das Verhalten eines Alkylchlorids, indem es das Chlor sehr fest gebunden enthält und beim Erhitzen mit Kalilauge, Silbersalzen, Ammoniak u. s. w. nicht angegriffen wird.

Besonders charakteristisch für die aromatischen Verbindungen ist die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, welche Nitroverbindungen erzeugt, die in der Fettgruppe nur auf Umwegen erhalten werden können. Aus Benzol erhält man zunächst Nitrobenzol, $C_6H_5.NO_2$, welches durch Reduction in Anilin, $C_6H_5.NH_2$, übergeht, das früher Phenylamin, jetzt aber Amidobenzol genannt wird, da, obgleich es in gewissen Beziehungen Aehnlichkeit mit den zusammengesetzten Ammoniaken hat, sich davon durch verschiedene Eigenschaften wieder scharf unterscheidet; so hat es keinen ammoniakalischen Geruch und reagirt vollkommen neutral.

Ferner charakteristisch für die aromatischen Verbindungen ist die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, welche Sulfonsäuren erzeugt. Benzol liefert Benzolsulfonsäure, $C_6H_5.SO_3H$.

Wenn man im Benzol ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt, so erhält man einen den Alkoholen ähnlichen Körper, welcher daher früher Phenylalkohol, $C_6H_5.OH$, genannt wurde, während man ihn jetzt als Phenol bezeichnet, da er sich von den Alkoholen unter Anderem dadurch unterscheidet, dass er ein höchst beständiger Körper ist, welcher Oxydationsmitteln hartnäckig widersteht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Alkohole in Nitrate und Schwefelsäure in Sulfate; Phenol dagegen geht in Nitrophenol, $C_6H_4(NO_2)OH$, und Phenolsulfonsäure, $C_6H_4(OH)SO_3H$, über. Diese Beispiele sind genügend zu zeigen, dass zwischen den Fettkörpern und der aromatischen Gruppe sehr scharfe Unterschiede bestehen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

(5) Die Homologen des Benzols entstehen, indem Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt wird, wie Methyl, Aethyl, Propyl u. s. w. Dieselben verhalten sich daher einerseits wie aromatische Verbindungen, andererseits wie Fettkörper. Ersetzt man im Methylbenzol oder Toluol, $C_6H_5.CH_3$, Wasserstoff des aromatischen Kerns durch Chlor, Hydroxyl, Nitroxyl u. s. w., so erhält man Körper, welche mit den entsprechenden Benzolderivaten die grösste Aehnlichkeit zeigen; findet aber Substitution im Methyl statt, so entstehen Verbindungen des Alkoholradicals Phenylmethyl oder Benzyl, wie Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, das durch Ammoniak in das stark alkalisch reagirende Benzylamin verwandelt wird. Ebenso kann man es in Benzylalkohol über-

führen, der durch Oxydation in Benzaldehyd und Benzoësäure verwandelt wird. Wir erhalten so die zwei folgenden Reihen:

Toluol, Methylbenzol oder Phenylmethan

$C_6H_5 . CH_3$

Monochlortoluol $C_6H_4Cl . CH_3$	Benzylchlorid $C_6H_5 . CH_2Cl$
Toluidin oder Amidotoluol $C_6H_4(NH_2)CH_3$	Benzylamin $C_6H_5 . CH_2 . NH_2$
Kresol oder Oxytoluol $C_6H_4(OH)CH_3$	Benzylalkohol $C_6H_5 . CH_2 . OH$
Nitrokresol $C_6H_3(NO_2)(OH)CH_3$	Benzylnitrat $C_6H_5 . CH_2O . NO_2$
—	Benzaldehyd $C_6H_5 . COH$
—	Benzoësäure $C_6H_5 . CO . OH$

Wir finden hier verschiedene, isomere Verbindungen, deren Zahl aber grösser ist, da ein jedes Monosubstitutionsproduct des Toluols in drei isomeren Formen existirt.

Ferner kann Substitution zugleich im aromatischen Kern und in dem Alkoholradical stattfinden, wodurch man Körper erhält, die sich zugleich wie aromatische Substitutionsproducte und Verbindungen von Alkoholradicalen verhalten, wie Chlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl . CH_2Cl$, das man leicht in Chlorbenzylamin, Chlorbenzylalkohol u. s. w. überführen kann.

Man kann ferner nicht nur ein Atom Wasserstoff in Benzol durch Alkoholradicale ersetzen, sondern nach einander alle sechs; geschieht dieses durch Methyl, so erhält man eine Reihe von Homologen, deren Glieder mit solchen der ersten Reihe isomer sind:

		Benzol	C_6H_6
		Methylbenzol . .	$C_6H_5 . CH_3$
Aethylbenzol . .	$C_5H_5 . C_2H_5$	Dimethylbenzol . . .	$C_6H_4(CH_3)_2$
Propylbenzol . .	$C_6H_5 . C_3H_7$	Trimethylbenzol . .	$C_6H_3(CH_3)_3$
Butylbenzol . .	$C_6H_5 . C_4H_9$	Tetramethylbenzol .	$C_6H_2(CH_3)_4$
Pentylbenzol . .	$C_6H_5 . C_5H_{11}$	Pentamethylbenzol .	$C_6H(CH_3)_5$
Hexylbenzol . .	$C_6H_5 . C_6H_{13}$	Hexmethylbenzol . .	$C_6(CH_3)_6$

u. s. w.

Wir haben hier zwei verschiedene Arten von Homologie; die der ersten Reihe ist bedingt durch die Verlängerung der Seitenkette, und die Anzahl ihrer Glieder wird nur beschränkt durch die Anzahl der Alkoholradicale, welche wir kennen, während die Homologie der zweiten Reihe

auf einer Vermehrung der Seitenketten beruht, und Hexmethylbenzol in diesem Falle daher das Endglied der Reihe bildet.

Die Kohlenwasserstoffe der ersten Reihe können vom zweiten Gliede an in isomeren Formen auftreten, was durch die Isomerie der darin enthaltenen Radicale bedingt ist; so kennt man ein normales Propylbenzol und ein Isopropylbenzol, $C_6H_5 . CH(CH_3)_2$, u. s. w. In der zweiten Reihe fängt die Isomerie beim ersten Gliede an, wie aus dem früher Erwähnten hervorgeht, und hört beim vorletzten Gliede auf (§. 3).

Es ist selbstverständlich, dass man im Benzol zwei und mehr Wasserstoffatome durch die mit Methyl homologen Alkoholradicale ersetzen kann, und zwar mit denselben oder auch verschiedenen, wodurch sich wieder weitere Isomeriefälle ergeben.

(6) In allen diesen Kohlenwasserstoffen kann Wasserstoff im aromatischen Kern sowohl als in den Seitenketten ersetzt werden, woraus folgt, dass die Anzahl der Benzolderivate eine ausserordentlich grosse ist. Die Anzahl derselben wird aber noch dadurch vermehrt, dass man den Wasserstoff des Benzols nicht nur durch die einwerthigen Alkoholradicale, C_nH_{2n+1}, ersetzen kann, sondern auch wasserstoffärmere Gruppen. So kennt man die Kohlenwasserstoffe:

Styrolen oder Phenyläthylen . . . $C_6H_5 . CH{=}CH_2$
Allylbenzol oder Phenylpropylen . $C_6H_5 . CH{=}CH . CH_3$
Crotonylbenzol oder Phenylbutylen $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH{=}CH_2$
u. s. w.

und Derivate derselben wie:

Zimmtalkohol oder Phenylallylalkohol . $C_6H_5 . CH{=}CH . CH_2OH$
Zimmtaldehyd oder Phenylacrylaldehyd $C_6H_5 . CH{=}CH . COH$
Zimmtsäure oder Phenylacrylsäure . . $C_6H_5 CH{=}CH . CO . OH$
Allylphenol $C_6H_4(OH)CH{=}CH . CH_3$

Diese Verbindungen zeigen ganz das Verhalten der Olefine oder der Verbindungen der Allylreihe, und vereinigen sich mit Wasserstoff, den Elementen der Chlorgruppe, deren Wasserstoffsäuren u. s. w.

Die Anzahl der Seitenketten, welche in einem aromatischen Kohlenwasserstoff oder dessen Derivaten, die durch Substitution in den Seitenketten entstehen, enthalten sind, lässt sich leicht durch Oxydation mit Chromsäurelösung nachweisen. Ist nur eine vorhanden, wie im Toluol, Aethylbenzol, Propylbenzol, Amylbenzol, Phenyläthylen oder Zimmtalkohol u. s w., so erhält man die einbasische Benzoësäure. Bei den Kohlenwasserstoffen lässt sich dabei auch die Constitution der Seitenkette feststellen, wie beim Amylbenzol, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$, welches ausser Benzoësäure auch Isobuttersäure liefert [1]).

Sind zwei Seitenketten vorhanden, so erhält man eine der drei Phtalsäuren oder Benzoldicarbonsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, und wenn drei, so entsteht eine dreibasische Benzoltricarbonsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, u. s. w.

[1]) Popow und Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 384.

Alle Carbonsäuren des Benzols zerfallen, mit gelöschtem Kalk destillirt, in Kohlendioxid und Benzol.

Wendet man als Oxydationsmittel verdünnte Salpetersäure oder Kaliumpermanganat an, so wird zunächst nur eine Seitenkette zu Carboxyl oxydirt, und zwar, wenn sie verschieden sind, die längste. Die Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)_2$, Aethylmethylbenzole, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$, und Propylmethylbenzole, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$, liefern eine einbasische Toluylsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$, und von den letzteren das, welches normales Propyl enthält, ausserdem Essigsäure [1]).

Aus einem Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_3$, erhält man erst eine einbasische Säure, $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\CO_2H\end{cases}$, und dann eine zweibasische, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(CO_2H)_2\end{cases}$. Erstere giebt mit Kalk destillirt ein Dimethylbenzol, und letztere liefert, wie auch die Toluylsäure, Toluol.

In einzelnen Fällen hat man beobachtet, dass, bei vorsichtig geleiteter Oxydation, eine längere Seitenkette nicht sofort zu Carboxyl oxydirt wird, sondern dass sich Zwischenproducte bilden. So wurde bei der Oxydation des Aethylbenzols, $C_6H_5.CH_2.CH_3$, etwas Methylphenylketon, $C_6H_5.CO.CH_3$, erhalten [2]), und aus Triäthylbenzol, $C_6H_3(C_2H_5)_3$, entstand, neben Trimesinsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, auch die ebenfalls dreibasische Isophtalessigsäure, $C_6H_3\begin{cases}(CO_2H)_2\\CH_2.CO_2H\end{cases}$ [3]).

(7) Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Ausser der erwähnten Bildung aus Säuren kann eine grosse Anzahl durch einfache Synthesen erhalten werden, ähnlich wie die Paraffine, wodurch zugleich ihre Constitution festgestellt wird.

1) Man behandelt ein Gemisch eines bromirten Kohlenwasserstoffs und des Jodids oder Bromids eines Alkoholradicals mit Natrium [4]):

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaBr + NaJ$$

$$C_6H_4Br.CH_3 + C_2H_5Br + 2Na = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases} + 2NaBr$$

$$C_6H_4Br_2 + 2CH_3J + 4Na = C_6H_4(CH_3)_2 + 2NaBr + 2NaJ.$$

2) Man wirkt mit der Zinkverbindung eines Alkoholradicals auf Benzylchlorid oder Benzylenchlorid ein:

$$2C_6H_5.CH_2Cl + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_6H_5.C_3H_7 + ZnCl_2$$

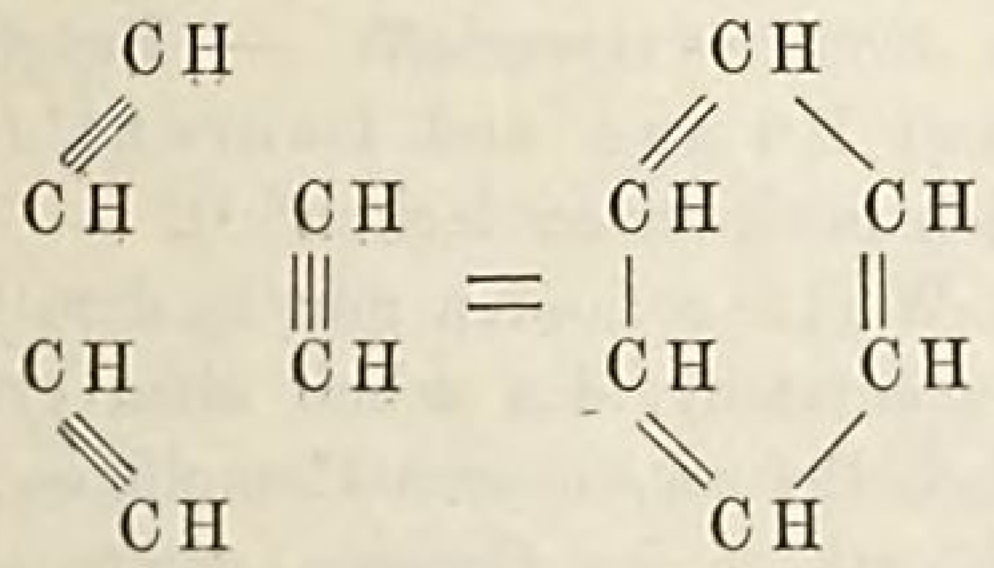
$$C_6H_5.CHCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5.CH(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

3) Durch Einwirkung eines Haloïdesters auf ein Gemisch eines aromatischen Kohlenwasserstoffs und Aluminiumchlorid. Leitet man z. B.

[1]) Dittmar und Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 162, 337. [2]) Bahlson, Bull. Soc. chim. 32, 615. [3]) Ibid. 34, 625. [4]) Fittig und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 131, 303.

Methylchlorid durch das Gemisch des Chlorids mit Benzol, so bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure wesentlich Durol oder Tetramethylbenzol [1]). Toluol liefert bei gleicher Behandlung Dimethylbenzole, Trimethylbenzole, Tetramethylbenzole, Pentamethylbenzol und Hexmethylbenzol [2]). Leitet man Aethylen durch ein erhitztes Gemisch von Aluminiumchlorid und Benzol, so erhält man Aethylbenzol, Diäthylbenzol und Triäthylbenzol [3]). Welche Rolle das Aluminiumchlorid bei diesen complicirten Reactionen spielt, wissen wir nicht.

4) Aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen auch durch Condensation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe. Berthelot fand, dass wenn Acetylen auf eine Temperatur erhitzt wird, bei der Glas erweicht, sich eine reichliche Menge von Benzol bildet:



Nebenbei bilden sich Styrolen, C_8H_8, Naphtalin, $C_{10}H_8$, und andere Kohlenwasserstoffe.

Löst man Methylacetylen in Schwefelsäure und destillirt, so entsteht Mesitylen oder symmetrisches Trimethylbenzol:

$$3\,CH \equiv C.CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3.$$

Dimethylacetylen, $CH_3.C \equiv C.CH_3$, geht schon beim Schütteln mit Schwefelsäure in Hexmethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$, über (Bd. 3, §. 851).

5) Die Ketone, welche Methyl enthalten, werden durch Destillation mit Schwefelsäure in aromatische Kohlenwasserstoffe verwandelt, welche drei Alkoholradicale in symmetrischer Stellung enthalten:

$$3\,CH_3.CO.CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3\,H_2O$$
$$3\,CH_3.CO.C_2H_5 = C_6H_3(C_2H_5)_3 + 3\,H_2O$$
$$3\,CH_3.CO.C_3H_7 = C_6H_3(C_3H_7)_3 + 3\,H_2O.$$

(8) Aromatische Kohlenwasserstoffe finden sich in verschiedenen Balsamen, ätherischen Oelen und Steinölen. Sie entstehen bei der trocknen Destillation organischer Körper und sind daher im Holztheer und namentlich reichlich im Steinkohlentheer enthalten, in welchem, neben Benzol, Toluol, Dimethylbenzolen und Trimethylbenzolen, eine grosse Anzahl anderer aromatischer Verbindungen vorkommen.

In einer Abhandlung über die Untersuchung der Producte, welche sich bei der Darstellung des Leuchtgases aus Harz bilden, sagen Pel-

[1]) Friedel u. Crafts, Bull. Soc. chim. 28, 147; Ann. chim. Phys. (6) 1, 449. [2]) Bull. Soc. chim. 29, 481; Ador u. Rilliet, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 329; Jacobsen, ibid 14, 2624. [3]) Bahlson, Bull. Soc. chim. 31, 539.

letier und Walter schon 1838, „dass die chemischen Operationen, welche im Grossen betrieben werden, uns in den Stand setzen, Erscheinungen zu beobachten, gewisse Gesetze zu untersuchen und Producte zu erhalten, welche bei Versuchen im Laboratorium uns entgangen wären. Die chemische Industrie, welche bei ihrem Marsch die Theorie als Kundschafter gebraucht, zahlt so ihre Schuld an die Chemiker ab, welche ihr zu Hülfe kamen, indem sie für ihre Untersuchungen neue Körper liefert, deren Kenntniss die Wissenschaft bereichert und so ihre Sphäre erweitert."

„So hat die Darstellung des Leuchtgases aus Steinkohlen die organische Chemie mit mehreren neuen Körpern bereichert, deren Untersuchung das grösste Interesse darbietet. Ohne Gasbeleuchtung wären Faraday's flüssige Kohlenwasserstoffe — Butylen und Benzol —, Kidd's Naphtalin und Dumas und Laurent's Paranaphtalin (Anthracen) wahrscheinlich noch zu entdecken" [1]).

Pelletier und Walter fanden nun in dem Oel, welches bei der Destillation von Harz entsteht, das schon oben erwähnte Toluol. Dasselbe wird jetzt, neben Benzol, dessen Homologen, Naphtalin und Anthracen aus Steinkohlentheer im Grossen gewonnen. Diese schwarze, schmierige und höchst unangenehm riechende Substanz, welche bei der Darstellung des Leuchtgases gewonnen wird und früher ein höchst lästiges Nebenproduct war, ist jetzt für die Farbenindustrie von der grössten Wichtigkeit geworden. Hand in Hand mit derselben gingen wissenschaftliche Untersuchungen, welche ohne Einführung der Gasbeleuchtung nicht ausführbar gewesen wären. Für die Chemie der aromatischen Verbindungen bildet der Steinkohlentheer eine bis jetzt unerschöpfte Fundgrube zur Gewinnung neuer Verbindungen und zur Darstellung solcher, welche, wie die Farbstoffe des Krapps, des Indigos und anderer, bis dahin nur als Naturproducte bekannt waren.

(9) Additionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Wenn man Benzol oder seine Homologen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280^0 erhitzt, so verbinden sie sich mit sechs Atomen Wasserstoff und bilden eine homologe Reihe, deren Glieder isomer mit den Olefinen sind [2]):

Hexhydrobenzol	C_6H_{12}
Hexhydromethylbenzol .	C_7H_{14}
Hexhydrodimethylbenzol	C_8H_{16}
u. s. w.	

Dieselben unterscheiden sich von den Olefinen dadurch, dass sie sich nicht mit Brom verbinden, sondern dass dasselbe substituirend wirkt; die Constitution derselben entspricht den schon erwähnten Chlor- und

[1]) Ann. chim. Phys. 67, 269. [2]) Wreden, Liebig's Ann. 187, 168.

Bromadditionsproducten; wie diese enthalten sie sechs Kohlenstoffatome in ringförmiger, aber einfacher Bindung. Dieselben Kohlenwasserstoffe finden sich im Steinöl von Baku [1]), und wie es scheint auch neben Paraffinen und Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, im Steinöl von Galizien [2]).

Nach Markownikow und Oglobin sind jedoch die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls keine Wasserstoffadditionsproducte des Benzols und seiner Homologen, sondern bilden eine eigenthümliche Gruppe, welche sie Naphtene nennen [3]).

In den meisten ätherischen Oelen finden sich Kohlenwasserstoffe, welche die allgemeine Formel $C_{10}H_{16}$ haben und Terpene genannt werden. Dieselben stehen in naher Beziehung zum Cymol oder Propylmethylbenzol, $C_{10}H_{14}$, und verhalten sich wie Wasserstoffadditionsproducte desselben.

Die Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

(10) Halogensubstitutionsproducte. In den Kohlenwasserstoffen lässt sich Wasserstoff in der aromatischen Gruppe, sowie in den Seitenketten ersetzen. Wie schon erwähnt, ist im ersteren Falle das Chlor sehr fest gebunden, indem es weder durch Alkalien, Silbersalze, Natriumsulfit, Ammoniak u. s. w. entfernt wird. Die Verbindungen dagegen, welche durch Substitution in der Seitenkette entstehen, verhalten sich ganz wie die Chloride der Fettkörper.

Im Benzol bewirkt Chlor allein keine regelmässige Substitution; setzt man aber etwas Jod hinzu, so erfolgt dieselbe glatt und stufenweise, indem das Jod als Chlorüberträger, infolge steter Neubildung und Zerlegung von Jodchlorid wirkt [4]). Hierbei bildet sich immer etwas Jodbenzol. Um die letzten Wasserstoffatome zu ersetzen benutzt man als Chlorüberträger Antimonchlorid (H. Müller). Noch leichter und gleichförmiger geht die Chlorirung voran, wenn man statt Jod ein Procent Molybdänchlorid zusetzt [5]).

Die Homologen des Benzols verhalten sich gegen Chlor in eigenthümlicher Weise. Leitet man dasselbe in der Kälte ein, so findet Substitution nur im Kern statt; ebenso bei Gegenwart von Jod oder Antimonchlorid, einerlei, ob man in der Kälte oder bei Siedhitze chlorirt.

[1]) Beilstein und Kurbatow, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1818; 14, 1620. [2]) Lachowicz, Liebig's Ann. 220, 188. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1873. [4]) Hugo Müller, Journ. chem. Soc. 15, 41. [5]) Aronheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1400.

Wirkt man aber mit Chlor allein auf die siedenden Kohlenwasserstoffe ein, so ersetzt es ausschliesslich Wasserstoff in der Seitenkette. Lässt man nun erkalten, so findet wieder Substitution im Kern statt, beim Erhitzen dagegen wieder in der Seitenkette. Aus Toluol kann man so als Endproducte Tetrachlorbenzenyltrichlorid, $C_6HCl_4 . CCl_3$, und Pentachlorbenzidendichlorid, $C_6Cl_5 . CHCl_2$, erhalten. Sucht man dieselben bei Gegenwart von Jod weiter zu chloriren, so tritt Spaltung im Hexchlorbenzol, C_6Cl_6, und Tetrachlormethan, CCl_4, ein [1]). Ganz ähnlich verhalten sich die Homologen des Toluols, welche bei energischer Chlorirung als Endproducte ebenfalls diese zwei Chlorkohlenstoffe liefern [2]).

Brom wirkt dem Chlor ganz analog, nur langsamer. In der Kälte oder bei Gegenwart von Jod tritt es in den Kern, bei Siedehitze aber in die Seitenkette. Da das käufliche Brom manchmal Jod enthält, so muss man dasselbe durch Destillation mit Kaliumbromid davon befreien, wenn man Substitution in der Seitenkette vornehmen will [3]). Beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom tritt bei den Homologen des Benzols ebenfalls schliesslich Bildung von Hexbrombenzol und Tetrabrommethan ein.

Jod wirkt nicht direct substituirend ein; erhitzt man aber Benzol mit Jod und Jodsäure auf 200° bis 240°, so tritt folgende Reaction ein:

$$5 C_6H_6 + HJO_3 + 2 J_2 = 5 C_6H_5J + 3 H_2O.$$

Dabei wird aber durch die Jodsäure ein Theil des Benzols zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt [4]). Die Jodsubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche man leichter durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazoverbindungen erhält, sind ebenso beständig, wie die Chlor- und Bromderivate, die ebenfalls leicht durch die Diazoreaction aus Amidoverbindungen erhalten werden (§. 18).

Halogensubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen ferner durch Einwirkung der Phosphorverbindungen der Halogene auf Phenole oder aromatische Alkohole. Aus substituirten Säuren erhält man sie durch Erhitzen mit Kalk oder Baryt.

(11) Nitrosubstitutionsproducte entstehen durch die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe, wobei das Nitroxyl, NO_2, Wasserstoff im aromatischen Kern, aber nicht in einer Seitenkette ersetzt [5]). In der Kälte bilden sich vorzugsweise Mononitroverbindungen, beim Erhitzen oder bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man höhere Substitutionsproducte. Je mehr Seitenketten ein Kohlenwasserstoff enthält, um so leichter findet

[1]) Beilstein und Geitner, Ann. Chem. Pharm. **139**, 331. [2]) Krafft und Merz, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1296. [3]) Thorpe, Proc. Roy. Soc. **18**, 123. [4]) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **137**, 161. [5]) Eine Ausnahme machen einige Verbindungen, welche in der Seitenkette zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung enthalten, wie Styrolen oder Phenyläthylen, $C_6H_5 . CH{=}CH_2$, das durch Salpetersäure in Phenylnitroäthylen, $C_6H_5 . CH{=}CHNO_2$, verwandelt wird.

die Nitrirung statt, welche man mässigen kann, indem man den Körper vorher in Eisessig löst.

Die Halogensubstitutionsproducte werden durch Salpetersäure ebenfalls in Nitroverbindungen übergeführt; wirkt man aber mit Chlor oder Brom auf nitrirte Kohlenwasserstoffe ein, so findet eine Reaction erst beim Erwärmen statt, wobei häufig das Halogen die Nitrogruppe ersetzt. Gegenwart von Jod beschleunigt ebenfalls die Substitution, welche auch beim Chloriren leichter stattfindet, wenn man Antimonchlorid zusetzt.

(12) Sulfonsäuren. Durch Einwirkung von concentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe oder ihre Halogensubstitutionsproducte u. s. w. entstehen Monosulfonsäuren oder Disulfonsäuren, wobei die Substitution stets im Kern stattfindet:

$$C_6H_6 + SO_2(OH)_2 = C_6H_5SO_2.OH + H_2O$$
$$C_6H_5.CH_3 + 2SO_2(OH)_2 = C_6H_3(SO_2.OH)_2CH_3 + 2H_2O.$$

Trisulfonsäuren entstehen beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxid. Chlorsulfonsäure, $SO_2Cl(HO)$, wirkt ähnlich wie Schwefelsäure [1]) und lässt sich auch zur Darstellung von Trisulfonsäuren benutzen [2]).

Die Sulfonsäuren der aromatischen Gruppe sind denen der Fettkörper sehr ähnlich und wie diese in Wasser leicht löslich; beim Erhitzen zerfallen sie in Schwefeltrioxid und den ursprünglichen Kohlenwasserstoff. Diese Reaction benutzt man, um aromatische Kohlenwasserstoffe von wasserstoffreicheren, welche mit ihnen oft zusammen, wie im Steinkohlentheer, vorkommen, zu trennen [3]), da letztere entweder, wie die Paraffine, von Schwefelsäure nicht angegriffen werden oder, wie die Olefine, in saure Sulfate der Alkoholradicale oder in polymere Modificationen umgewandelt werden.

Bei der trocknen Destillation der Sulfonsäuren bilden sich stets Nebenproducte, welche die Ausbeute des Kohlenwasserstoffs verringern. Gute Resultate erhält man aber, wenn man die Sulfonsäure in concentrirter Schwefelsäure löst und dann Wasserdampf unter Erhitzen einleitet [4]).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid gehen die Sulfonsäuren in Sulfonchloride über, welche durch Zinkstaub in Sulfinsäuren, wie $C_6H_5.SO_2H$, verwandelt werden. Dieselben bilden sich auch sehr leicht beim Einleiten von Schwefeldioxid in ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffs mit Aluminiumchlorid [5]): $C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5.SO_2H$. Sie nehmen leicht wieder Sauerstoff auf und gehen in Sulfonsäuren über.

1) Beckurts und Otto, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2061. 2) Claesson, ibid. **14**, 307. 3) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. **133**, 34. 4) Armstrong u. Miller, Journ. Chem. Soc. 1884, **2**, 148. 5) Friedel u. Crafts, Compt. rend. **86**, 1368.

(13) Phenole. Mit diesem Namen bezeichnet man Verbindungen, welche ein oder mehrere Hydroxyle im Kern enthalten. Man erhält dieselben, indem man eine Sulfonsäure mit Kali schmilzt:

$$C_6H_5.SO_3K + HOK = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

Aus den Amidoverbindungen entstehen sie durch Einwirkung von wässeriger salpetriger Säure:

$$C_6H_5.NH_2 + HO.NO = C_6H_5.OH + H_2O + N_2.$$

Hierbei entsteht aber als Zwischenproduct eine Diazoverbindung (§. 18).

Aromatische Oxysäuren, welche Hydroxyl im Kern enthalten, zerfallen, wenn man sie für sich oder mit Baryt erhitzt, in Kohlendioxid und ein Phenol. Dieselbe Spaltung tritt auch beim Erhitzen mit Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff ein. Aus Salicylsäure erhält man leicht gewöhnliches Phenol oder Monohydroxybenzol:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases} = C_6H_5.OH + CO_2.$$

Dasselbe findet sich neben anderen Phenolen und deren Methyläthern im Holztheer und Steinkohlentheer. Thymol, $C_6H_3(OH)(C_3H_7)CH_3$, ist ein Phenol, welches einen Bestandtheil verschiedener ätherischer Oele bildet.

Die Phenole zeigen in gewissen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit den Alkoholen und wurden früher als solche betrachtet; in anderer Hinsicht aber unterscheiden sie sich von ihnen in sehr bestimmter Weise. So wird der Wasserstoff des Hydroxyls sehr leicht durch Metalle ersetzt. Um Natriumäthylat, C_2H_5ONa, darzustellen, muss man Alkohol mit Natrium behandeln, während Natriumphenat, C_6H_5ONa, leicht durch Einwirkung von Aetznatron auf Phenol entsteht.

Sehr charakteristisch für die Phenole ist die Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure, welche keine Säureester, sondern, und zwar viel leichter als bei den Kohlenwasserstoffen, Substitutionsproducte, wie Nitrophenol, $C_6H_4(NO_2)OH$, Phenolsulfonsäure, $C_6H_4(OH)SO_3H$, u. s. w. erzeugen. Während die Nitrokohlenwasserstoffe von Chlor oder Brom nur schwierig angegriffen werden, liefern die Nitrophenole leicht Substitutionsproducte.

Von den Alkoholen unterscheiden sich die Phenole ferner dadurch, dass sie gegen saure Oxydationsmittel sehr beständig sind. In alkalischer Lösung dagegen absorbiren sie Sauerstoff, und die, welche mehrere Hydroxyle enthalten, reduciren leicht die Salze der edlen Metalle. Diese und ähnliche Reactionen sind aber complicirter Natur und haben nichts gemein mit der glatten Oxydation der Alkohole.

(14) Phenoläther erhält man durch Erhitzen von Phenolen mit Aetzkali und einem Alkyljodid:

$$C_6H_5OK + CH_3J = C_6H_5OCH_3 + KJ.$$

Durch Erhitzen mit Wasserstoffsäuren werden sie wieder in Phenol und einen Haloïdester gespalten. Gegen die Elemente der Chlorgruppe, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure verhalten sie sich genau wie die Kohlenwasserstoffe. So liefert Kresolmethyläther, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH_3\end{cases}$, bei der Oxydation Methyloxybenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases}$.

Ester der Phenole erhält man durch Einwirkung der Chloride oder Oxide der Säureradicale:

$$C_6H_5.OH + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5.O.C_2H_3O + (C_2H_3O)OH.$$

Dieselben werden durch Alkalien leicht verseift.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub werden die Phenole zu Kohlenwasserstoffen reducirt [1]):

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

Die Phenoläther dagegen können unverändert über erhitzten Zinkstaub destillirt werden.

Neutrales Eisenchlorid färbt die wässerigen Lösungen der Phenole, aber nicht die ihrer Aether violett, blau, roth oder grün. Auch verschiedene Oxysäuren, welche zugleich Phenole sind, zeigen diese Reaction [2]).

Schüttelt man ein Phenol mit einer Lösung von Kaliumnitrit in concentrirter Schwefelsäure (Liebermann's Reagens), so färbt sich die Lösung erst braun, dann grün und zuletzt schön blau [3]).

Wenn in den Phenolen Wasserstoff im Kern durch Halogene oder Nitroxyl ersetzt wird, so erhöht sich natürlich ihr saurer Charakter. So zeigt Trinitrophenol oder Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, gegen Carbonate, Alkohole u. s. w. ganz das Verhalten einer kräftigen, einbasischen Säure.

Ausser Phenolen mit einem Hydroxyl kennt man auch solche, welche es zwei- und dreimal enthalten; so sind z. B. drei Dihydroxybenzole, $C_6H_4(OH)_2$, bekannt, welche Pyrocatechin, Resorcin und Hydrochinon genannt werden.

(15) Thiophenole erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Phenole oder besser, wenn man die Sulfonchloride mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Gleich den Mercaptanen sind sie übelriechende Körper und bilden wie diese sehr leicht Metallsalze oder Mercaptide. Durch Oxydation gehen sie, wie z. B. das gewöhnliche Thiophenol, $C_6H_5.SH$, in ein Sulfid, $(C_6H_5)_2S$, und Disulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, über. Die Monosulfide werden durch Chromsäurelösung zu Sulfonen, wie Diphenylsulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$, oxydirt, welche auch durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf die Kohlenwasserstoffe ent-

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **140**, 295. [2]) H. Schiff, ibid. **159**, 164. [3]) Liebermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 248, 1098.

stehen, sowie neben den letzteren, wenn man ihre Sulfonsäuren der trocknen Destillation unterwirft.

(16) Amidoverbindungen entstehen durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Nitroverbindungen. Aus Nitrobenzol erhält man Anilin oder Amidobenzol:

$$C_6H_5N\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right. + 6H = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Anilin und seine Homologen, wie Toluidin oder Amidotoluol, $C_6H_4(CH_3)NH_2$, wurden früher zu den Aminen gerechnet. Von denselben unterscheiden sie sich aber ebenso bestimmt, wie die Phenole von den Alkoholen, weshalb man sie nach dem Vorschlag von Griess Amidoverbindungen nennt [1].

Sie sind nur schwache Basen, obgleich sie sich leicht mit Säuren zu Salzen vereinigen, welche meistens gut krystallisiren, aber sauer reagiren. Während das mit Toluidin isomere Benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH_2$, eine stark kaustische, mit Wasser mischbare Flüssigkeit ist, welche stark alkalisch reagirt und begierig Kohlendioxid aus der Luft anzieht, sind Anilin und seine Homologen wenig in Wasser löslich, reagiren nicht alkalisch und bilden keine Carbonate.

Sie gleichen aber den Aminen insofern, dass durch Einwirkung der Haloïdester der Alkoholradicale letztere den Wasserstoff der Amidogruppe ersetzen. Charakteristisch ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidobasen. Die primären, wie Anilin, werden dadurch in Phenole übergeführt (§. 13), wie die primären Amine in Alkohole. Auch die secundären Basen verhalten sich gegen salpetrige Säure wie secundäre Amine; Methylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)H$, wird in Nitrosomethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)NO$, verwandelt. Während aber die tertiären Amine von salpetriger Säure nicht angegriffen werden, wirkt sie auf tertiäre Amidoverbindungen ein, indem Nitrosyl Wasserstoff im Kern ersetzt; aus Dimethylanilin erhält man Nitrosodimethylanilin,

$$C_6H_4(NO)N(CH_3)_2.$$

Die tertiären Basen verbinden sich leicht mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, welche von feuchtem Silberoxid unter Bildung der stark alkalischen und ätzenden Hydroxide zersetzt werden.

Secundäre und tertiäre Basen bilden sich auch, wenn man salzsaures Anilin mit Methylalkohol oder anderen Alkoholen auf 280° bis 300° erhitzt. Hierbei entsteht jedenfalls zunächst das Chlorid des Alkoholradicals. Bei Anwendung von Holzgeist erhält man aber ausser Methylanilin und Dimethylanilin noch andere Basen, indem das Methyl Wasserstoff im Kern ersetzt. Hofmann und Martius fanden in dem Reactions-

[1] Ann. Chem. Pharm. 121, 258.

product, welches im Grossen dargestellt und zur Darstellung von Farbstoffen benutzt wird, Dimethyltoluidin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$, Dimethylxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2$, und Dimethylcumidin, $C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2$ [1]). Ferner entsteht eine nicht flüchtige, zweisäurige Base, $C_{19}H_{26}N_2$, und Hexmethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$ [2]). Erhitzt man Trimethylphenylammoniumjodid, $C_6H_5N(CH_3)_3J$, auf 220° bis 230°, entstehen zwei Dimethyltoluidine neben einem Methylxylidin und Dimethylxylidin; bei 335° oder dem Schmelzpunkt des Bleies aber bildet sich hauptsächlich Cumidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ [3]). Bei derselben Temperatur geht salzsaures Methylanilin in Paratoluidin über [4]), während Aethylanilin, $C_6H_5.N(C_2H_5)H$, sich in Amidoäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)NH_2$, und Amylanilin, $C_6H_5.N(C_5H_{11})H$, in Amidoamylbenzol, $C_6H_4(C_5H_{11})NH_2$, verwandelt [5]). Salzsaures Xylidin geht beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 250° bis 300° in Cumidin über [6]).

In den primären und secundären Basen kann der Wasserstoff der Amidogruppe auch, indem man sie mit den Chloriden oder Anhydriden der Säureradicale behandelt, durch letztere ersetzt werden; bei den tertiären Amidoverbindungen findet natürlich keine Einwirkung statt, weshalb man diese Reaction zur Trennung secundärer und tertiärer Verbindungen, welche häufig sich gleichzeitig bilden, benutzt.

In den Amidoverbindungen kann auch Wasserstoff im Kern durch Halogene und Nitroxyl ersetzt werden, wodurch der basische Charakter der ursprünglichen Verbindungen abgeschwächt wird. Dasselbe findet ebenfalls statt, wenn man im Anilin Wasserstoff in der Amidogruppe durch Phenyl ersetzt; Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, bildet Salze, welche durch Wasser zersetzt werden, während Triphenylamin, $(C_6H_5)_3N$, sich mit Säuren nicht verbindet.

Die Dinitrosubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden durch frei werdenden Wasserstoff in zweisäurige Basen übergeführt, wie Diamidobenzol oder Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, welches natürlich in drei Modificationen existirt. Die Nitrophenole gehen so in Amidophenole über, welche mit Basen keine Salze bilden, aber sich mit Säuren vereinigen.

(17) Azoverbindungen entstehen unter gewissen Bedingungen durch Reduction der Nitrosubstitutionsproducte. Aus Nitrobenzol erhält man durch Einwirkung von Natronlauge und Zinkstaub, oder wenn man es in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NO_2 \\ C_6H_5.NO_2 \end{matrix} + 8H = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5.N \end{matrix} + 4H_2O.$$

Dasselbe entsteht auch durch gemässigte Oxydation von Anilin:

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 742. [2]) Ibid. 6, 345. [3]) Hofmann, ibid. 5, 704. [4]) Ibid. 5, 720. [5]) Ibid. 7, 526. [6]) Ibid. 13, 1730.

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH_2 \\ C_6H_5.NH_2 \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5.N \end{matrix} + 2H_2O.$$

Mit Wasserstoff im Entstehungszustande vereinigt es sich zu Hydrazobenzol, $C_{12}H_{10}(NH)_2$, welches weiter zu Anilin reducirt werden kann.

Die Hydrazoverbindungen sind farblos; die Azoverbindungen haben dagegen eine gelbe bis rothe Farbe, sind aber keine Farbstoffe, wenn sie im Kern nur Wasserstoff enthalten. Wird aber derselbe durch Hydroxyl, die Amidogruppe u. s. w. ersetzt, so entstehen die Azofarbstoffe, von denen viele jetzt im Grossen dargestellt werden. Weiteres darüber im Folgenden.

(18) Diazoverbindungen. Diese für die aromatische Gruppe sehr charakteristischen Körper, welche für Theorie und Praxis von grosser Wichtigkeit sind, wurden von P. Griess entdeckt, der sie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoverbindungen erhielt.

Bekanntlich wirkt dieselbe auf Ammoniak in folgender Weise ein:

$$NH_3 + NO.OH = N_2 + 2H_2O.$$

Piria fand nun 1849, dass Asparagin oder Amidosuccinaminsäure durch salpetrige Säure in Aepfelsäure übergeführt wird:

$$C_2H_3(NH_2)\begin{cases} CO.NH_2 \\ CO.OH \end{cases} + 2NO.OH = 2N_2 + C_2H_3(OH)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} + 2H_2O.$$

Strecker erhielt bald nachher in derselben Weise Glycolsäure aus Amidoessigsäure, und jetzt weiss man, dass alle Amidoverbindungen und Amine ein ähnliches Verhalten zeigen.

Auch in der aromatischen Reihe hatte man analoge Reactionen beobachtet. Hunt fand 1849, dass salpetrige Säure Anilin in Phenol überführt [1]), was sich glatter bildet, wenn man salzsaures Anilin mit Silbernitrit behandelt [2]):

$$C_6H_5.NH_2 + NO.OH = N_2 + C_6H_5.OH + H_2O.$$

In entsprechender Weise stellte Gerland 1853 aus der Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, die Oxybenzoësäure, $C_6H_4(OH)CO_2H$, dar [3]).

Griess zeigte dann durch eine Reihe bewunderungswürdiger Untersuchungen, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die aromatischen Amidoverbindungen zunächst sich kein Stickstoff entwickelt, sondern die so erhaltenen Körper den Stickstoff der salpetrigen Säure und den der Amidogruppe enthalten, sich aber mit ausnehmender Leichtigkeit unter Stickstoffentwickelung häufig unter Explosion zersetzen, aber

[1]) Jahresber. 1849, 391; Ann. Chem. Pharm. 76, 285. [2]) Hofmann, ibid. 75, 359. [3]) Ibid. 86, 143.

wenn man die Zersetzung unter geeigneten Bedingungen vornimmt, die Körper entstehen, deren Bildung schon früher beobachtet wurde [1]).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wässerige Lösung von salpetersaurem Anilin erhielt Griess Salpetersäure-Diazobenzol, dessen Bildung er durch folgende Gleichung ausdrückte:

$$C_6H_7N, HNO_3 + NHO_2 = C_6H_4N_2, HNO_3 + 2H_2O.$$

Nach der Ansicht von Kekulé, welche jetzt von den meisten Chemikern angenommen ist, ist die Gruppe N_2 zweiwerthig und hat folgende Constitution: $—N{\equiv}N—$. Die Bildung des Diazobenzolnitrats findet hiernach in folgender Weise statt:

$$C_6H_5.NH_3.O.NO_2 + NO_2H =$$
$$C_6H_5.N{\equiv}N.ONO_2 + 2H_2O.$$

Andere Chemiker sind der Ansicht, dass die Diazoverbindungen fünfwerthigen Stickstoff enthalten [2]).

Aus dem Nitrat erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure saures Diazobenzolsulfat, $C_6H_5.N_2.SO_4H$, das sich besser für die meisten Umsetzungen eignet als das Nitrat, da die Salpetersäure leicht nitrirend wirkt. In vielen Fällen ist es gar nicht nothwendig, sich das reine Salz darzustellen, sondern man löst die Amidoverbindung in der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure und giebt allmälig die durch die Gleichung verlangte Menge von Kaliumnitrit in wässeriger Lösung allmälig hinzu [3]). Kocht man das Product mit Wasser, so entsteht ein Phenol:

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + SO_4H_2.$$

Jodwasserstoff zersetzt die Diazobenzolsalze leicht unter Bildung von Jodsubstitutionsproducten, welche man am besten auf diese Weise erhält:

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + HJ = C_6H_5J + N_2 + SO_4H_2.$$

Bromwasserstoff wirkt schwieriger ein. Wenn man ein Diazosalz zugleich mit Bromwasserstoff und Brom behandelt, so entsteht ein Diazobenzolperbromid, welches durch Erhitzen mit Alkohol leicht zerlegt wird:

$$C_6H_5.NBr — NBr_2 + C_2H_6O = C_6H_5Br + 2HBr + N_2 + C_2H_4O.$$

Noch schwieriger wirkt Salzsäure auf ein Diazosalz ein. Setzt man aber zu dessen Lösung Salzsäure, Platinchlorid und Alkohol, so fällt ein Platinichlorid aus, welches beim Glühen mit Soda folgende Zersetzung erleidet:

$$(C_6H_5N_2)_2PtCl_6 = 2C_6H_5Cl + N_2 + Pt + 2Cl_2.$$

[1]) Kekulé, Lehrb. 2, 703. [2]) Strecker, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 786; Erlenmeyer, ibid. 7, 1110; Blomstrand, ibid. 8, 51. [3]) Meyer u. Ambühl, ibid. 8, 1074.

Kocht man ein Diazosalz mit absolutem Alkohol, so entsteht der entsprechende Kohlenwasserstoff:

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + C_2H_6O = C_6H_6 + N_2 + SO_4H_2 + C_2H_4O.$$

Hierbei entsteht aber häufig auch ein Phenoläther, und zwar manchmal vorwiegend [1]):

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + C_2H_5.OH = C_2H_5.O.C_6H_5 + N_2 + SO_4H_2.$$

Anstatt die Amidoverbindungen zuerst in Diazosalze überzuführen, ist es häufig möglich, die Amidogruppe direct durch Wasserstoff zu ersetzen, indem man die Base mit Alkohol erwärmt, welcher mit Stickstofftrioxid gesättigt ist und daher Aethylnitrit enthält, wobei zuerst ebenfalls eine Diazoverbindung entsteht, welche aber durch den Alkohol sofort weiter zerlegt wird.

In manchen Fällen ist die Ausbeute an Kohlenwasserstoff nur gering, indem eine massenhafte Harzbildung stattfindet, welche man vermeidet, wenn man das Diazochlorid durch Zinndichlorid zersetzt [2]):

$$C_6H_5.N_2Cl + H_2O + SnCl_2 = C_6H_6 + N_2 + SnOCl_2 + HCl.$$

(19) Diazoamidoverbindungen entstehen, wenn man salpetrige Säure auf die weingeistige Lösung einer Base, wie Anilin, die im Ueberschuss vorhanden sein muss, einwirken lässt und auch, wenn man die Base mit einem Diazosalz in wässeriger oder weingeistiger Lösung zusammenbringt:

$$C_6H_5N{=}NCl + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5N{=}N.NH(C_6H_5) + HCl.$$

Aus anderen Basen und Diazosalzen kann man so eine grosse Reihe von Diazoamidoverbindungen darstellen, welche nicht wie die Diazosalze farblos, sondern gelb gefärbt sind. Sie verbinden sich nicht mit Säuren, bilden aber Platinichloride. Durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure gehen sie in Diazoverbindungen über. Erhitzt man sie mit Wasser oder Säuren, so erleiden sie eine ähnliche Zersetzung, wie die Diazosalze, wobei aber zugleich eine Amidobase entsteht:

$$C_6H_5N_2.NH.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.OH + NH_2.C_6H_5 + N_2.$$

Einige derselben geben leicht in die isomeren Amidoazoverbindungen über. Beim Diazoamidobenzol findet dieses statt, wenn man seine alkoholische Lösung einige Tage stehen lässt. Glatter erfolgt diese Umwandlung, wenn man zu der Lösung etwas salzsaures Anilin giebt [3]). Bei dieser Reaction tritt der Anilinrest, $C_6H_4.NH_2$, an die Stelle von $NH.C_6H_5$; da aber wieder salzsaures Anilin entsteht, so genügt eine kleine Menge desselben, um eine grosse Menge von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol überzuführen:

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5 + (C_6H_5)NH_2.ClH =$$
$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2 + NH_2(C_6H_5)ClH.$$

[1]) Haller, Ber. deutsch. chem. Ges. 17. 1887; Hofmann, ibid. 17, 1917.
[2]) Effront, ibid. 17, 2329. [3]) Zeitschr. Chem. 1866, 689.

Andere Diazoverbindungen erleiden solche Umwandlungen mehr oder weniger leicht, je nach ihrer Constitution; so geht das aus Paratoluidin, $C_6H_4(CH_3)NH_2$, gewonnene Diazoparamidotoluol nicht so leicht in Berührung mit dem salzsauren Salz des ersteren in ein Amidoazotoluol über, als die entsprechenden aus den zwei isomeren Toluidinen erhaltenen Verbindungen, welche durch salpetrige Säure sofort in Amidoazoverbindungen übergeführt werden, wie auch deren Homologe und andere Amidoverbindungen, welche Wasserstoff in der Parastellung (§. 33) nicht enthalten, sehr leicht diese Veränderung erfahren, wobei sich Körper bilden, von denen viele zu den Azofarbstoffen gehören.

Durch Einwirkung von Phenol auf Diazobenzolsulfat entsteht Diphenyloxid:

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + HO.C_6H_5 = N_2 + SO_4H_2 + C_6H_5.O.C_6H_5.$$

Wendet man aber Kaliumphenat an, so erhält man Oxyazobenzol:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + KO.C_6H_5 = KNO_3 + C_6H_5.N_2.C_6H_4OH.$$

In neuerer Zeit hat man aus Diazosalzen und alkalischen Lösungen von Phenolen oder deren Sulfonsäuren so eine Reihe von Oxyazoverbindungen dargestellt, welche ebenfalls Farbstoffe sind.

(20) Azyline entstehen durch Einwirkung von Stickoxid auf tertiäre Amidoverbindungen, welche dabei zum Theil oxydirt werden:

$$2C_6H_5.(CH_3)_2N + 2NO = (CH_3)_2NC_6H_4.N{=}N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O + O.$$

Dieselben sind kräftige Basen, deren gefärbten Salze schön krystallisiren.

Diazoamine entstehen, wenn man mit primären oder secundären Aminen auf Diazosalze einwirkt[1]):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2N.C_2H_5 = \underset{\text{Diazobenzoläthylamin}}{C_6H_5.N_2.NH.C_2H_5} + NO_3H$$

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + HN(CH_3)_2 = \underset{\text{Diazobenzoldimethylamin}}{C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2} + NO_3H.$$

Dieselben gehen nicht in isomere Amidoazoverbindungen über; man kennt aber entsprechende gemischte Nitroazoverbindungen, welche entstehen, wenn man die Natriumverbindung eines Nitroparaffins mit einem Diazosalz zusammenbringt[2]):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + NaC_2H_4.NO_2 = \underset{\text{Azophenylnitroäthyl}}{C_6H_5.N_2.C_2H_4.NO_2} + NaNO_3.$$

Dieselben verhalten sich den anderen Azoverbindungen ähnlich und sind gelbe Farbstoffe.

[1]) Baeyer u. Jäger, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 148. [2]) Meyer u. Ambühl, ibid. 8, 751, 1073.

(21) Hydrazine [1]) entstehen durch Einwirkung von überschüssigem saurem Kaliumsulfit auf ein Diazosalz:

$$C_6H_5.N{=}N.NO_3 + 3KHSO_3 =$$
$$C_6H_5.NH{-}NHSO_3K + KHSO_4 + KNO_3 + SO_2.$$

Man erhält so zunächst das Kaliumsalz der Phenylhydrazinsulfonsäure, welches durch Kochen mit Salzsäure in chlorwasserstoffsaures Phenylhydrazin übergeht:

$$C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O =$$
$$C_6H_5.N_2H_3.ClH + KHSO_4.$$

Hydrazine bilden sich ferner, wenn man eine Diazoamidoverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt:

$$C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5 + 4H = C_6H_5NH{-}NH_2 + H_2N.C_6H_5.$$

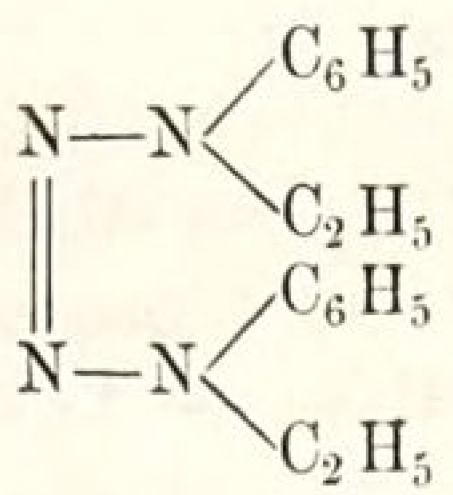
Secundäre Hydrazine bilden sich in ähnlicher Weise aus Nitrosobasen; Nitrosodiphenylamin liefert Diphenylhydrazin:

$$(C_6H_5)_2N-NO + 4H = (C_6H_5)_2N-NH_2 + H_2O.$$

Aus Nitrosoäthylanilin erhält man das asymmetrische Aethylphenylhydrazin, $C_6H_5N(C_2H_5)-NH_2$. Dasselbe bildet sich auch, neben dem symmetrischen Aethylphenylhydrazin,

$$(C_6H_5)NH-NH(C_2H_5),$$

durch Einwirkung von Aethylbromid auf Phenylhydrazin [2]). Letzteres wird von Quecksilberoxid zu Azophenyläthyl, $C_6H_5N{=}NC_2H_5$, oxydirt, welches sich mit Wasserstoff zu der ursprünglichen Verbindung, die man daher auch Hydrazophenyläthyl nennen kann, vereinigt. Die asymmetrische Verbindung liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxid Diäthyldiphenyltetrazon, welches folgende Constitution hat:



Die aromatischen Hydrazine gleichen denen der Fettkörper, sind aber einsäurige Basen.

Man kennt auch aromatische Verbindungen, welche Phosphor, Arsen, Silicium und Metalle enthalten.

(22) Aromatische Alkohole und Säuren. Die aromatischen Alkohole entstehen, indem Hydroxyl Wasserstoff in der Seitenkette eines Kohlenwasserstoffs ersetzt. Ihre Bildungsweisen entsprechen ganz denen,

[1]) E. Fischer, Liebig's Ann. **190**, 67. [2]) Fischer u. Erhard, ibid. **199**, 325.

welche man zur Darstellung der Alkohole der Fettkörper benutzt. Wie bei diesen kennt man primäre, secundäre und tertiäre Alkohole und solche einwerthiger und mehrwerthiger Radicale:

Phenyläthylalkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$

Phenyldimethylcarbinol $C_6H_5.C(OH)(CH_3)_2$

Phenylmethylcarbinol $C_6H_5.CH(OH)CH_3$

Tolylalkohol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.OH\end{cases}$

Phenyläthylenglycol $C_6H_5.CH(OH)CH_2.OH$

Tolylenglycol $C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\CH_2.OH\end{cases}$

Phenylglycerin
$$C_6H_5.CH(OH)CH(OH)CH_2.OH.$$

In diesen Alkoholen kann der Wasserstoff des Kerns durch andere Elemente oder Radicale ersetzt werden, und man erhält so eine Reihe von Verbindungen, welche sich auf der einen Seite wie Fettkörper, auf der anderen wie aromatische Substanzen verhalten. So kennt man z. B. solche, welche zugleich Phenole und Alkohole sind, wie Orthoxybenzylalkohol, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2OH\end{cases}$.

Gegen Oxydationsmittel verhalten sich die aromatischen Alkohole, je nach ihrer Constitution, entsprechend denen der Fettkörper.

Die primären liefern daher zunächst Aldehyde und dann Säuren, welche auch durch verschiedene andere, für die aromatische Gruppe charakteristische Reactionen erhalten werden können:

(23) 1) Aus den Kohlenwasserstoffen erhält man sie nicht nur durch Oxydation der Seitenketten (§. 6), sondern auch synthetisch, indem sie sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlendioxid verbinden[1]). Aus Benzol erhält man Benzoësäure:

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5.CO_2H.$$

Wendet man statt Kohlendioxid Carbonylchlorid an, so entsteht Benzoylchlorid:

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl.$$

Dasselbe lässt sich aber nicht in grösserer Menge gewinnen, da es auf das Benzol weiter, unter Bildung von Diphenylketon, $CO(C_6H_5)_2$, einwirkt[2]).

1) Friedel und Crafts, Compt. rend. 86, 1368. 2) Friedel, Crafts und Ador, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1854.

2) Aus den Monosubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe erhält man Säuren bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid [1]:

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

3) Statt Kohlendioxid und Natrium kann man auch Aethylchloroformiat und Natriumamalgam anwenden, wobei der Aethylester entsteht [2]:

$$C_6H_5Br + ClCO_2C_2H_5 + 2Na =$$
$$C_6H_5.CO_2C_2H_5 + NaBr + NaCl.$$

4) Aus den Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe erhält man einbasische Säuren durch Erhitzen mit Natriumformiat:

$$C_6H_5SO_3Na + HCO_2Na = C_6H_5CO_2Na + HNaSO_3.$$

Wendet man Sulfobenzoësäure an, so erhält man die zweibasische Isophtalsäure [3]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2Na\\SO_3Na\end{matrix}\right. + HCO_2Na = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2Na\\CO_2Na\end{matrix}\right. + HNaSO_3.$$

Isophtalsäure entsteht auch, wenn man Natriumbrombenzoat mit Natriumformiat erhitzt [4]:

$$C_6H_4Br.CO_2Na + 2CHO_2Na = C_6H_4(CO_2Na)_2 + NaBr + CH_2O_2.$$

5) Wenn man eine Amidoverbindung mit Oxalsäure erhitzt, so entsteht ein Formamid; aus Anilin erhält man Phenylformamid oder Formanilid, welches beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzonitril übergeht [5], wobei das zuerst gebildete Carbamin eine moleculare Umlagerung erleidet:

$$C_6H_5N(COH)H = C_6H_5.CN + H_2O.$$

6) Amidoverbindungen können auch nach Weith's Methode in Säuren übergeführt werden, indem man sie in ein Thiocarbimid oder Senföl verwandelt, und dieses mit Kupferpulver erhitzt, wodurch das Nitril entsteht [6]:

$$C_6H_5NCS + 2Cu = C_6H_5.CN + Cu_2S.$$

Aromatische Nitrile entstehen auch, wenn man sulfonsaure Salze mit Kaliumcyanid erhitzt [7], sowie auch durch dieselben Reactionen, welche man für die Darstellung der Nitrile der Fettkörper benutzt. Wie die letzteren werden sie durch Erhitzen mit Alkalien oder starken Säuren in die entsprechenden Säuren verwandelt.

1) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **137**, 178. 2) Wurtz, ibid. Suppl. **7**, 125. 3) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 112. 4) Ador u. Meyer, ibid. **4**, 259. 5) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **142**, 121. 6) Ibid. **6**, 210. 7) Merz, Zeitschr. Chem. **1868**, 33.

Ferner können aromatische Säuren synthetisch vermittelst der Acetoessigester- und Malonsäureestereraction dargestellt werden.

Wasserstoffärmere aromatische Säuren, welche den der Acrylsäurereihe entsprechen, entstehen, wenn man aromatische Aldehyde mit dem Natriumsalz einer fetten Säure und einem wasserentziehenden Mittel, wie Essigsäureanhydrid, erhitzt:

$$C_6H_5.COH + CH_3.CO_2H = \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H} + H_2O.$$

Statt Salze der fetten Säuren kann man auch die der Malonsäure und die ihrer Homologen von analoger Constitution anwenden, da dieselben beim Erhitzen in fette Säuren und Kohlendioxid zerfallen.

(24) Aromatische Oxysäuren, welche zugleich Phenole sind, lassen sich aus letzteren auf verschiedene Weise gewinnen.

1) Kolbe und Lautemann zeigten, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlendioxid und Natrium auf Phenol, sich Salicylsäure oder Orthoxybenzoësäure bildet [1]). Ersterer fand dann, dass dieselbe sich leicht gewinnen lässt, wenn man Natriumphenat in einem Strom von Kohlendioxid auf 180° erhitzt [2]):

$$2\,C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\CO_2Na\end{matrix}\right. + C_6H_5.OH.$$

2) Ihr Aethylester bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phenol und Aethylchloroformiat [3]):

$$C_6H_5.ONa + ClCO_2.C_2H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right. + NaCl.$$

3) Aldehyde der Oxysäuren entstehen, wenn man ein Phenol mit Natronlauge und Chloroform erhitzt [4]):

$$C_6H_5.ONa + 3NaOH + CHCl_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\COH\end{matrix}\right. + 3NaCl + 2H_2O.$$

4) Wendet man, statt Chloroform, Tetrachlormethan an, so erhält man eine Säure [5]):

$$C_6H_5.ONa + 5NaOH + CCl_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\CO_2Na\end{matrix}\right. + 4NaCl + 3H_2O.$$

5) Wird eine Oxysäure mit Natronlauge und Chloroform erhitzt, so entsteht eine Alhydosäure, welche durch Oxydation in eine zweibasische Oxysäure übergeht [6]):

1) Ann. Chem. Pharm. **115**, 201. 2) Journ. prakt. Chem. (2) **10**, 93. 3) Wilm und Wischin, Zeitschr. Chem. 1868, 6. 4) Reimer und Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 824. 5) Ibid. **9**, 1285. 6) Ibid. **9**, 1268.

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2Na\end{cases} + 3NaOH + CHCl_3 = C_6H_3\begin{cases}COH\\ONa\\CO_2Na\end{cases} + 3NaCl + 2H_2O.$$

6) Oxysäuren bilden sich ferner, wenn man eine Sulfonsäure, wie Sulfobenzoësäure, mit Aetzkali schmilzt.

7) Einige Dioxybenzole werden schon beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 110^0 in Dioxysäuren verwandelt. Resorcin liefert ein Gemisch isomerer Dioxybenzoësäuren [1]):

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + CO_2 = C_6H_3\begin{cases}OH\\CO_2H.\\OH\end{cases}$$

Die Isomerien der aromatischen Gruppe.

(25) Wie schon erwähnt wurde, hat die Erfahrung gelehrt, dass keine isomeren Monosubstitutionsproducte des Benzols existiren. Man glaubte zwar früher solche in Händen zu haben, aber sorgfältige Untersuchungen zeigten, dass man in diesen Fällen es mit unreinen Substanzen zu thun hatte.

Disubstitutionsproducte dagegen können in drei isomeren Formen auftreten, was ebenfalls in vollständiger Uebereinstimmung mit der Erfahrung steht [2]). Auch in diesem Falle nahmen einige Chemiker die Existenz von mehr als drei an; es stellte sich jedoch heraus, dass entweder unreine Körper oder Gemische isomerer Verbindungen vorlagen, oder dass die beobachteten Unterschiede auf physikalischer Isomerie beruhen, wie sie auch bei den Fettkörpern vorkommt, sowie auch bei unorganischen Verbindungen, wo man sie aber als Dimorphismus und Trimorphismus bezeichnet.

Als Kekulé seine Theorie aufstellte, waren schon viele Substitutionsproducte des Benzols bekannt, und unter diesen verschiedene isomere Disubstitutionsproducte, wie einige Derivate der Benzoësäure, die sich ihren genetischen Beziehungen nach in drei Reihen ordnen liessen. Kekulé giebt folgende Zusammenstellung, wobei er bemerkt, dass es bei dem jetzigem Stande unserer Kenntnisse kaum möglich ist, die Orte, an welchen sich die den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Elemente oder Radicale befinden, auch nur mit einiger Sicherheit zu bestimmen [3]):

1) Senhofer und Brunner, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 930. 2) Die Geschichte der Disubstitutionsproducte ist ausführlich behandelt in „Einleitung in das Studium der aromatischen Substanzen“ von Richard Meyer. 3) Lehrbuch **2**, 517 (1866).

$C_6H_4\begin{cases}Cl\\CO_2H\end{cases}$ = Chlordracylsäure; Chlorsalylsäure; Chlorbenzoësäure

$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$ = Paraoxybenzoësäure; Salicylsäure; Oxybenzoësäure

$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO_2H\end{cases}$ = Amidodracylsäure; Anthranilsäure; Amidobenzoësäure.

Von diesen sind die Glieder der letzten Reihe directe Abkömmlinge der Benzoësäure; durch Einwirkung von Salpetersäure erhält man Nitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, welche durch Reduction in Amidobenzoësäure übergeht. Dieselbe wird durch salpetrige Säure in Oxybenzoësäure verwandelt, und die Chlorbenzoësäure ist daraus durch die Diazoreaction erhalten worden.

Die Anthranilsäure wurde, wie schon erwähnt, durch Erhitzen von Indigo erhalten (§. 1); durch salpetrige Säure wurde sie in die schon vorher bekannte Salicylsäure verwandelt, und letztere geht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Wasser in Chlorsalicylsäure über.

Die Glieder der ersteren Reihe sind aus Toluol, $C_6H_5.CH_3$, erhalten worden, welches durch Salpetersäure in Nitrotoluol, $C_6H_4(NO_2)CH_3$, verwandelt wird. Durch Oxydation wird es in Nitrodracylsäure übergeführt, aus der dann obige Verbindungen in derselben Weise erhalten wurden, wie die Glieder der ersten Reihe aus Nitrobenzoësäure. Die Paraoxybenzoësäure war schon vorher bekannt, und so genannt, weil man fand, dass sie isomer mit Oxybenzoësäure ist.

Wie Nitrotoluol, so wird auch Bromtoluol direct aus Toluol erhalten, weshalb Kekulé annahm, dass beide Verbindungen analog constituirt seien. Da nun Bromtoluol durch Einwirkung von Natrium und Methyljodid ein Dimethylbenzol (Paraxylol), $C_6H_4(CH_3)_2$, und durch Behandlung von Natrium und Kohlendioxid eine Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)CO_2H$, liefert, und beide Derivate bei der Oxydation in Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, übergehen, so rechnete Kekulé auch diese Verbindungen zur ersten Reihe.

Wie spätere Erfahrungen gezeigt haben, werden bei analogen Bildungsweisen nicht immer analog constituirte Verbindungen erzeugt; in obigem Falle aber hatte Kekulé recht.

(26) Aehnliche Isomerien, wie bei den substituirten Benzoësäuren, wurden dann bei anderen Verbindungen beobachtet. Zunächst fand man zwei Reihen substituirter Aniline, von denen man die, welche direct aus Anilin entstehen, ohne weitere Bezeichnung liess, und die anderen Paraverbindungen nannte, wobei man durchaus nicht daran dachte, dieselben mit der Reihe der Paraoxybenzoësäure in irgend welche genetische Verbindung zu bringen. Aus den substituirten Anilinen wurden dann andere Verbindungen, wie Halogensubstitutionsproducte des Benzols, substituirte Phenole u. s. w. erhalten. Als dann Körner ein drittes Jod-

phenol erhielt, nannte er es Metajodphenol und schlug für die erste Reihe den Namen Orthoverbindungen vor.

Dieselbe Bezeichnung wurde später auf die durch directe Substitution erzeugten Derivate der Benzoësäure übertragen, und da schon eine Parareihe vorhanden war, bezeichnete man die mit der Salicylsäure zusammenhängenden Körper als Metaverbindungen, was später zur Verwirrung führte, da vielfach ohne Grund angenommen wurde, die gleiche Bezeichnung bedinge analoge Constitution der Verbindungen beider Gruppen.

Die folgende Tabelle ist mit einigen Abkürzungen aus Kekulé's Lehrbuch genommen [1]).

Formeln	Orthoreihe	Parareihe	Metareihe
$C_6H_4Cl_2$	Dichlorbenzol	—	—
$C_6H_4Br_2$	Dibrombenzol	—	—
$C_6H_4J_2$	Dijodbenzol	—	—
$C_6H_4(NO_2)_2$	—	Dinitrobenzol	—
$C_6H_4(NO_2)Cl$	Nitrochlorbenzol	Paranitrochlorbenzol	—
$C_6H_4(NO_2)Br$	Nitrobrombenzol	Paranitrobrombenzol	—
$C_6H_4(NO_2)J$	Nitrojodbenzol	Paranitrojodbenzol	—
$C_6H_4(NH_2)Cl$	Chloranilin	Parachloranilin	—
$C_6H_4(NH_2)Br$	Bromanilin	Parabromanilin	—
$C_6H_4(NH_2)J$	Jodanilin	Parajodanilin	—
$C_6H_4(NH_2)NO_2$	Nitroanilin	Paranitroanilin	—
$C_6H_4(NH_2)_2$	Phenylendiamin	Paraphenylendiamin	—
$C_6H_4(OH)J$	Jodphenol	Parajodphenol	Metajodphenol
$C_6H_4(OH)_2$	Hydrochinon	Resorcin	Brenzcatechin

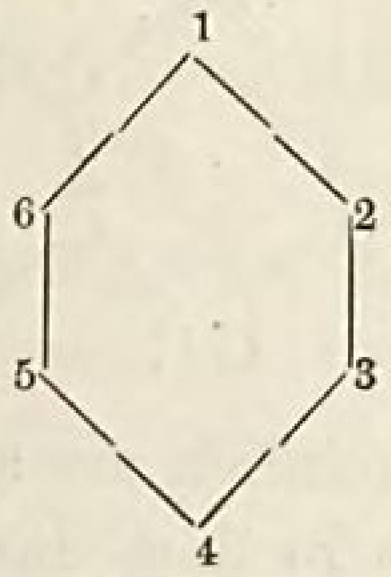
Es ist schon oben erwähnt worden, dass die Orthoverbindungen die directen Substitutionsproducte des Anilins und der daraus durch die Diazoreaction erhaltenen Verbindungen enthält.

Den Ausgangspunkt für die Paraverbindungen bildet das Dinitrobenzol, welches durch gemässigte Reduction in Paranitroanilin übergeht. Letzteres liefert dann durch Diazoreaction die Nitrohalogenverbindungen, und diese wieder die substituirten Aniline und Phenole. Die Phenylendiamine oder Diamidobenzole werden durch weitere Reduction der Nitroaniline erhalten, und von den Jodphenolen ist die Orthoverbindung, ausser aus Jodanilin, von Körner auch durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Phenol dargestellt worden, wobei zugleich Metajodphenol in kleinerer Menge entsteht. Die schon früher bekannten Dihydroxybenzole erhielt Körner durch Schmelzen der Jodphenole mit Aetzkali.

Das Hydrochinon geht durch Oxydation in Chinon, $C_6H_4O_2$, über, welches auch bei der Oxydation von Phenylendiamin erhalten wird, was ein weiterer Beweis dafür ist, dass Hydrochinon zu der ersten Reihe gehört.

[1]) 3, 25 u. 92.

(27) Nachdem man erkannt hatte, dass die Disubstitutionsproducte in drei isomeren Formen existiren, und man dieselben in Reihen ordnen kann, deren Glieder durch einfache Uebergänge mit einander verknüpft sind, war es die nächste Aufgabe, die gegenseitige Stellung der Substituenten, oder, wie Körner es nannte, deren chemischen Ort zu ermitteln. Gleich nach Aufstellung seiner Theorie machte schon Kekulé einen Versuch dazu. Er war der Ansicht, dass, wenn zwei gleichartige Elemente oder Radicale Wasserstoff im Benzol ersetzen, sie sich an



möglichst entfernte Orte begeben. Nimmt man an, dass im Monobrombenzol, C_6H_5Br, das Brom die Stellung 1 einnimmt, so „sind alle innerhalb der Anziehungssphäre dieses Bromatoms liegenden anderen Atome in Bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt. Ein zweites in das Monobromderivat eintretendes Bromatom wird also die Nähe des schon vorhandenen Broms möglichst vermeiden; es wird einen möglichst entfernten Ort aufsuchen: weil dort die Summe der noch wirksamen Anziehungen eine möglichst grosse ist. Das aus dem Monobrombenzol (1) durch directe Substitution entstehende Bibrombenzol wird also die beiden Bromatome an den Orten 1 und 4 enthalten“ [1]).

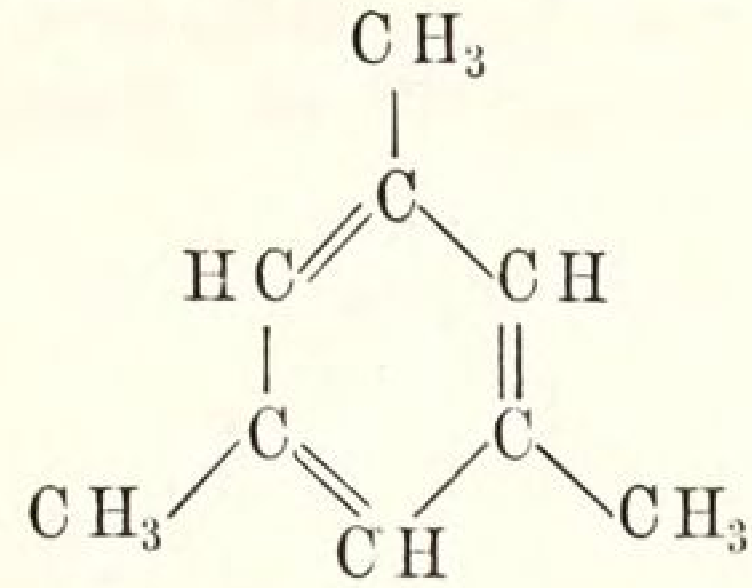
Dieser Ansicht trat Baeyer entgegen, welcher darauf aufmerksam machte, dass bei Chlorirung des Aethylchlorids nicht Aethylendichlorid, $CH_2Cl . CH_2Cl$, sondern Aethidendichlorid, $CH_3 . CHCl_2$, entsteht, und das zweite Chloratom nicht von dem schon vorhandenen abgestossen, sondern im Gegentheil angezogen wird [2]). In diesem Falle hatten nun beide recht; bei der Bromirung von Brombenzol bildet sich zwar 1.4 Dibrombenzol als Hauptproduct, aber es entsteht auch immer eine gewisse Menge von 1.2 Dibrombenzol, was jedoch damals nicht zu ermitteln war, und diese Betrachtungen blieben ohne Einfluss auf die zu lösende Aufgabe. Nicht so eine Ansicht, welche Baeyer über die Constitution des Mesitylens, C_9H_{12}, aussprach [3]). Dieser Kohlenwasserstoff entsteht beim Erhitzen von Aceton mit Schwefelsäure:

$$3\,C_3H_6O = C_9H_{12} + 3\,H_2O.$$

Fittig hatte vorher gefunden, dass Mesitylen durch Oxydation die dreibasische Trimesinsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, liefert, welche beim Erhitzen

[1]) Lehrb. 2, 553. [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 84. [3]) Ibid. 140, 306.

mit Kalk in Benzol und Kohlendioxid zerfällt, woraus hervorgeht, dass das Mesitylen ein Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_3$, ist, für dessen Bildung Baeyer annimmt, dass jedes Acetonmolecül unter Abspaltung von Wasser den Rest $CH\equiv C\equiv CH_3$, liefert, von denen drei sich so zusammenlagern, dass das symmetrische Trimethylbenzol entsteht, in welchem die Methylgruppen die Stellung 1, 3, 5 einnehmen:



Diese Ansicht, so wahrscheinlich sie auch erscheint, war aber ebensowenig bewiesen, als die, dass in dem durch Entziehung von drei Molecülen Chlorwasserstoff aus Benzolhexchlorid, $C_6H_6Cl_6$, entstehenden Trichlorbenzol, die Chloratome symmetrisch gelagert sind, wie man früher annahm, bis sich ergab, dass dem nicht so ist. Ladenburg bewies aber später die Richtigkeit von Baeyer's Hypothese (§. 32), und sie bildet jetzt eine der wichtigsten Grundlagen für die Bestimmung des chemischen Orts.

Durch gemässigte Oxydation erhält man aus Mesitylen eine einbasische und eine zweibasische Säure:

Mesitylensäure	Uvitinsäure
$C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\ CO_2H\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ (CO_2H)_2\end{cases}$.

Von diesen liefert die erste mit Kalk destillirt ein Dimethylbenzol, welches identisch mit dem im Steinkohlentheer enthaltenen Metaxylol ist, und bei der Oxydation die zweibasische Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, bildet, welche isomer mit Phtalsäure und Terephtalsäure ist.

Aus der oben angenommenen Constitution des Mesitylens folgt aber, dass die Seitenketten des Metaxylols und der Isophtalsäure die getrennte Stellung (§. 3) einnehmen:

$$1 : 3 = 1 : 5 = 3 : 5.$$

(28) Die Phtalsäure unterscheidet sich von der Terephtalsäure, und, wie später gefunden wurde, von der Isophtalsäure dadurch, dass sie beim Erhitzen leicht in Wasser und ein Anhydrid zerfällt:

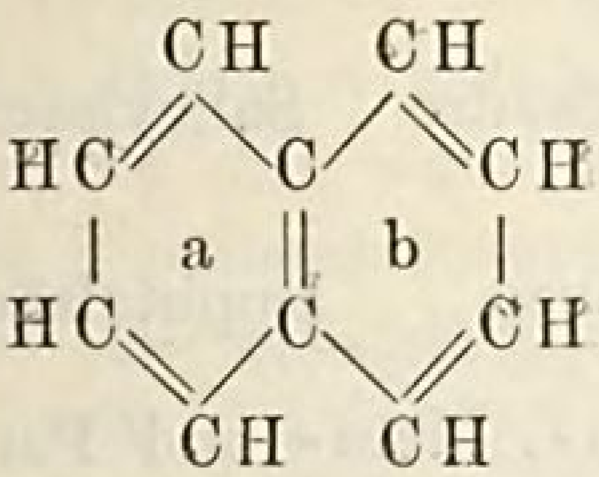
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\ CO.OH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O.$$

Hieraus zog Gräbe den Schluss, dass die zwei Carboxyle benachbart sind, oder die Stellung 1 : 2 einnehmen [1]). Diese Ansicht hat er

[1]) Gräbe und Born, Ann. Chem. Pharm. **142**, 330.

später begründet im Anschluss an seine scharfsinnige Arbeit über das Naphtalin, $C_{10}H_8$.

Erlenmeyer hatte schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Kohlenwasserstoff zwei Benzolkerne enthalte, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich haben[1]), die wir mit a und b bezeichnen wollen:



Aus Gräbe's Untersuchung geht nun mit der grössten Wahrscheinlichkeit hervor, dass diese Formel die Constitution des Naphtalins ausdrückt. Da nun dasselbe bei der Oxydation Phtalsäure giebt, so müssen deren zwei Carboxyle die Stellung 1 : 2 einnehmen[2]). Gräbe's Beweis wird später bei Naphtalin gegeben werden; Nölting und Reverdin haben seitdem einen viel einfacheren gefunden[3]). Nitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_2$, liefert bei der Oxydation Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. Nimmt man an, dass das Nitroxyl im Kern a enthalten sei, so ist der Kern b zerstört worden. Durch Reduction wird Nitronaphtalin in Amidonaphtalin, $C_{10}H_7NH_2$, verwandelt, welches bei der Oxydation nicht in Amidophtalsäure oder ein Oxydationsproduct derselben, sondern in Phtalsäure verwandelt wird, woraus folgt, dass diesesmal der Kern a zu Carboxyl oxydirt worden ist.

Da wir nun die Constitution der Isophtalsäure und Phtalsäure kennen, so ist auch damit die der Terephtalsäure gegeben, sowie auch des Bromtoluols, welches in Toluylsäure und ein Dimethylbenzol übergeführt werden kann, das bei der Oxydation Terephtalsäure liefert.

(29) Das Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, unterscheidet sich von seinen Isomeren dadurch, dass es durch Oxydation leicht in Chinon, $C_6H_4O_2$, und dieses durch Reduction wieder in Hydrochinon übergeht. Gräbe zog hieraus den Schluss, dass bei der Bildung von Chinon die zwei Sauerstoffatome sich mit einander verbinden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle + H_2O.$$

Dieses eigenthümliche Verhalten des Hydrochinons erklärt sich nach Gräbe am einfachsten durch die Annahme, dass im Hydrochinon die Hydroxyle benachbart sind oder die Stellung 1 : 2 haben. Da aber das Hydrochinon sich durch Schmelzen von Orthojodphenol mit Kali bildet, so kam man zum Schluss, dass die Substituenten aller Orthoverbindungen die benachbarte Stellung einnehmen.

[1]) Gräbe und Born, Ann. Chem. Pharm. **137**, 346. [2]) Ibid. **149**, 1.
[3]) Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge, Genf 1880.

Am Schluss seiner Abhandlung über das Naphtalin giebt Gräbe folgende Zusammenstellung:

	Orthoreihe 1,2	Metareihe 1,3	Parareihe 1,4
$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	Hydrochinon	Brenzcatechin	Resorcin
$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$	Oxybenzoësäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoësäure
$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure

Die Ausdrücke Ortho-, Meta- und Para- sind hier zuerst in der Bedeutung gebraucht, wie wir es jetzt noch thun.

Wie schon früher erwähnt, nahm Kekulé an, dass Paraoxybenzoësäure und Terephtalsäure in dieselbe Reihe gehören. Erstere ist aus Nitrotoluol erhalten worden, welches durch Reduction ein Toluidin liefert, aus dem Hofmann dieselbe Toluylsäure erhielt (S. 26), die nach Kekulé's Reaction aus Bromtoluol entsteht, und welche bei der Oxydation Terephtalsäure bildet, wodurch Kekulé's Vermuthung bestätigt wurde. Der Zusammenhang zwischen Bromtoluol und Nitrotoluol ergiebt sich ferner daraus, dass ersteres durch Oxydation in eine Brombenzoësäure übergeht, welche identisch ist mit der, die man durch die Diazoreaction aus Amidodracylsäure erhalten kann. Alle diese Verbindungen gehören demnach der Parareihe an.

Ein Zusammenhang zwischen Resorcin und Terephtalsäure war damals noch nicht erwiesen; aber Irelan[1]) und Garrick[2]) zeigten bald darauf, dass Brombenzolsulfonsäure und Benzoldisulfonsäure beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin liefern, während sie beim Erhitzen mit Kaliumcyanid und Zersetzung des Products mit Kali in Terephtalsäure übergehen.

Wenn aber Hydrochinon eine Orthoverbindung, und Resorcin eine Paraverbindung ist, so muss Brenzcatechin zur Metareihe gehören.

Die Einreihung von Oxybenzoësäure und Salicylsäure war dagegen eine rein willkürliche (§. 25).

(30) Zwischen den Disubstitutionsproducten des Benzols und den Monosubstitutionsproducten der Benzoësäure war damals nur der Zusammenhang in der Parareihe festgestellt. Wenn man nun in den Ortho- und Metaverbindungen der zwei Gruppen dieselbe relative Stellung der Substituenten annahm, so war dieses durch nichts gerechtfertigt, worauf V. Meyer hinwies, welcher darauf aufmerksam machte, dass man in Metaderivaten der Benzoësäure eine benachbarte Stellung der Seitenketten mit demselben Rechte annehmen müsse, als in der Phtalsäure, da unter den drei isomeren Oxybenzoësäuren nur die Salicylsäure beim Erhitzen in ein Anhydrid übergeht:

1) Zeitschr. Chem. 1869, 164. 2) Ibid. 549.

$$C_6H_4\begin{cases}OH \\ CO.OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O \\ CO\end{cases}\!\!>O + H_2O.$$

Es erschien ihm demnach wahrscheinlicher, dass die Oxybenzoësäure in die Reihe 1:3 gehöre, und er fand den Beweis dafür. Wie Barth gezeigt hatte, giebt Sulfobenzoësäure beim Schmelzen mit Aetzkali nur Oxybenzoësäure [1]; beim Erhitzen mit Natriumformiat aber erhielt Meyer Isophtalsäure [2], welche sich auch bildet, wenn man statt der Sulfonsäure die gewöhnliche Brombenzoësäure anwendet [3].

Ferner zeigte er, dass das krystallisirte Dibrombenzol zur Parareihe gehört, indem es durch Einwirkung von Natrium und Methyljodid in Paradimethylbenzol übergeht, welches bei der Oxydation Terephtalsäure liefert.

Von den drei bekannten Nitrotoluolen giebt das feste bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure), das zweite flüssige liefert gewöhnliche oder Metanitrobenzoësäure, und das dritte, ebenfalls flüssig, wird dabei vollständig zerstört, was eine charakteristische Eigenschaft der Orthoverbindungen ist, welche beim Oxydiren entweder kaum angegriffen oder vollständig verbrannt werden.

Ueber die Einreihung der Nitrobenzole und der daraus entstehenden Toluidine konnte demnach jetzt kein Zweifel mehr sein.

Die drei Dimethylbenzole oder Xylole waren damals auch schon bekannt; das eine wird, wie schon erwähnt, durch Oxydation in Terephtalsäure und das zweite in Isophtalsäure verwandelt, das dritte oder Orthoxylol aber gänzlich zerstört.

Endlich erhielt Griess durch trockne Destillation von zwei Diamidobenzoësäuren das dritte noch fehlende Diamidobenzol, welches natürlich als Metaverbindung betrachtet wurde.

Folgende Tabelle zeigt, welche Ansichten man über die Constitution der Disubstitutionsproducte im Anfang der 70er Jahre hatte; in derselben sind nur ein Theil der in Tabelle S. 30 schon enthaltenen Verbindungen aufgeführt:

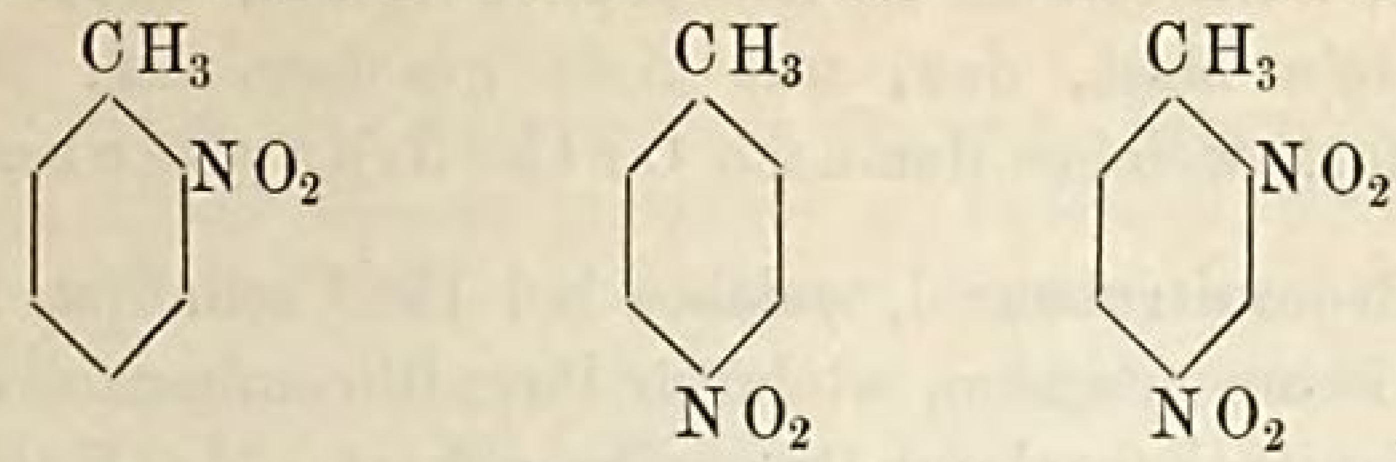
[1] Ann. Chem. Pharm. **148**, 30. [2] Ibid. **156**, 265. [3] Ador u. Meyer, ibid. **159**, 1.

	Orthoreihe 1 : 2	Metareihe 1 : 3	Parareihe 1 : 4
$C_6H_4Br_2$	—	—	Dibrombenzol Schmelzp. 89°
$C_6H_4(NO_2)_2$	—	—	Dinitrobenzol
$C_6H_4(NO_2)Br$	Bromnitrobenzol, Schmelzp. 126°	Bromnitrobenzol Schmelzp. 41·5°	Bromnitrobenzol Schmelzp. 56°
$C_6H_4(NH_2)Br$	Bromanilin aus Anilin	Metabromanilin aus Bromnitrobenzol	Parabromanilin aus Dinitrobenzol
$C_6H_4(NH_2)_2$	Phenylendiamin Schmelzp. 147°	Phenylendiamin Schmelzp. 99°	Paraphenylendiamin Schmelzp. 63°
$C_6H_4J(OH)$	Orthojodphenol aus Phenol	Metajodphenol aus Phenol	Parajodphenol aus Dinitrobenzol
$C_6H_4(OH)_2$	Hydrochinon	Brenzcatechin	Resorcin
$C_6H_4Br(CH_3)$	—	Metabromtoluol	Parabromtoluol
$C_6H_4(NO_2)CH_3$	Nitrotoluol aus Toluol; flüssig	Metanitrotoluol	Paranitrotoluol aus Toluol; fest
$C_6H_4(NH_2)CH_3$	Orthotoluidin flüssig	Metatoluidin flüssig	Paratoluidin fest
$C_6H_4Cl.CO_2H$	Chlorsalylsäure	Chlorbenzoësäure	Chlordracylsäure
$C_6H_4BrCO_2H$	—	Brombenzoësäure	Bromdracylsäure
$C_6H_4(NH_2)CO_2H$	Anthranilsäure	Amidobenzoësäure	Amidodracylsäure
$C_6H_4(OH)CO_2H$	Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure
$C_6H_4(CH_3)_2$	Orthoxylol	Metaxylol	Paraxylol
$C_6H_4(CO_2H)_2$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure

(31) Die Stellung der in dieser Tabelle aufgeführten Verbindungen war zum grössten Theil auf Versuche begründet, und wenn nicht, ergab sie sich aus Analogieschlüssen. Alle Willkürlichkeit schien ausgeschlossen, und dennoch fand bald eine bedeutende Umgestaltung statt. Die Paraderivate des Benzols waren nämlich noch nicht, mit Ausnahme des Paradibrombenzols und Resorcins, in näheren Zusammenhang mit den Paraderivaten des Toluols und der Benzoësäure gebracht worden. Petersen[1]) wies nun darauf hin, dass die zwei Nitrotoluole, von denen das eine bei der Oxydation in Orthonitrobenzoësäure, und das andere in Paranitrobenzoësäure übergeht, beim weiteren Nitriren ein und dasselbe Dinitrotoluol liefern, weshalb dessen Nitroxyle sich in der Metastellung befinden müssen:

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 368; 7, 58.

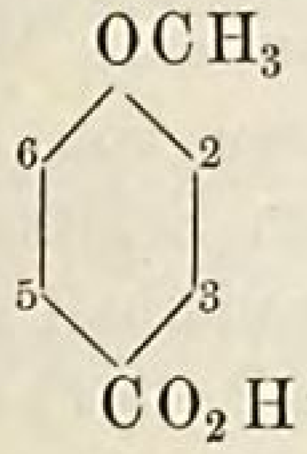
Orthonitrotoluol Paranitrotoluol Dinitrotoluol



Nun gleicht aber das Dinitrobenzol dem Dinitrotoluol so sehr, dass man für beide Verbindungen eine analoge Stellung der Nitroxyle annehmen darf. Wenn dieses richtig ist, so müssen Dinitrobenzol und die damit zusammenhängenden Verbindungen zur Metareihe gehören.

Er bewies dann, dass das Phenylendiamin, welches bei 99^0 schmilzt, keine Metaverbindung ist, sondern zur Orthoreihe gehört.

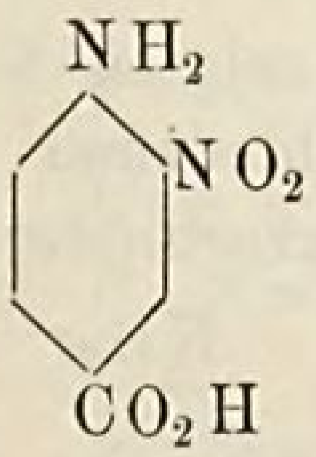
Anissäure oder Methylparaoxybenzoësäure, $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$, giebt Nitranissäure, in welcher das Nitroxyl nur die Stellung 2 oder 3 = 6 oder 5, einnehmen kann:



Durch Erhitzen der Nitranissäure mit Ammoniak erhielt Salkowski eine Nitroamidobenzoësäure:

$$C_6H_3(NO_2)(OCH_3)CO_2H + NH_3 = C_6H_3(NO_2)(NH_2)CO_2H + CH_3.OH.$$

In derselben lässt sich vermittelst der Diazoreaction die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzen; man erhält so Metanitrobenzoësäure, woraus hervorgeht, dass obige Nitroamidobenzoësäure folgende Constitution hat:



Indem man dieselbe durch Reduction in Diamidobenzoësäure, $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$, verwandelt und dann Kohlendioxid abspaltet, erhält man das bei 99^0 schmelzende Phenylendiamin oder Orthodiamidobenzol.

Uebrigens waren Meyer und Wurster, sowie Salkowski kurz vorher ebenfalls zu dem Schlusse gekommen, dass es zur Reihe 1 : 2 gehöre.

Dasselbe wird auch aus dem Bromnitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)Br$, welches bei 41·5^0 schmilzt, erhalten, indem man letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak in Nitranilin verwandelt und dieses reducirt. Dasselbe Nitrobrombenzol giebt beim Erhitzen mit Kalilauge ein bei 45^0 schmelzen-

des Nitrophenol, welches sich in Amidophenol, und dieses in ein Chlorphenol verwandeln lässt, das, mit Kali geschmolzen, Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, liefert, welches demnach Orthodioxybenzol ist.

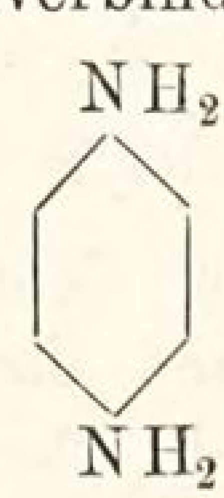
(32) Im Bromnitrobenzol, welches bei 126° schmilzt, lässt sich das Nitroxyl durch Brom ersetzen, wodurch Paradibrombenzol entsteht, weshalb dieses Bromnitrobenzol zur Parareihe gehört. Mit Kalilauge erhitzt giebt es ein Nitrophenol, das bei 115° schmilzt und durch Reduction ein Amidophenol liefert, welches, wie Phenylendiamin, bei der Oxydation reichlich Chinon giebt. Dasselbe Paranitrobenzol kann auch aus dem Nitranilin, das bei 146° schmilzt, und das nach Hofmann ebenfalls reichlich Chinon liefert, erhalten werden. Petersen zog hieraus den Schluss, dass alle diese Verbindungen, und folglich auch Hydrochinon, zur Reihe 1 : 4 gehören.

Das Resorcin sollte hiernach und aus dem früher Erwähnten zur Reihe 1 : 3 gezählt werden; denn es kann aus Dinitrobenzol erhalten werden, welches nach Petersen eine Metaverbindung ist. Nun aber entsteht es auch durch Schmelzen von Benzoldisulfonsäure mit Aetzkali; diese Säure liefert aber beim Erhitzen mit Kaliumcyanid das Nitril der Terephtalsäure, welche unzweifelhaft eine Paraverbindung ist.

Diesen Widerspruch erklärte Petersen dadurch, dass beim Schmelzen von Sulfonsäuren mit Aetzkali moleculare Umlagerungen stattfinden können, was denn auch die Erfahrung in vielen Fällen, namentlich bei solchen, wo die Umsetzung eine hohe Temperatur erfordert, bestätigt hat.

Wurster erhielt dann das bei 63° schmelzende Diamidobenzol, indem er das oben erwähnte Dinitrotoluol zu einer Dinitrobenzoësäure oxydirte, welche durch Reduction und Abspaltung von Kohlendioxid dieses Diamidobenzol gab, das demnach ohne Zweifel eine Metaverbindung ist.

Wurster und Ambühl zeigten ferner, dass es, wie das Orthodiamidobenzol, aus zwei verschiedenen Diamidobenzoësäuren erhalten werden kann, während der Paraverbindung:

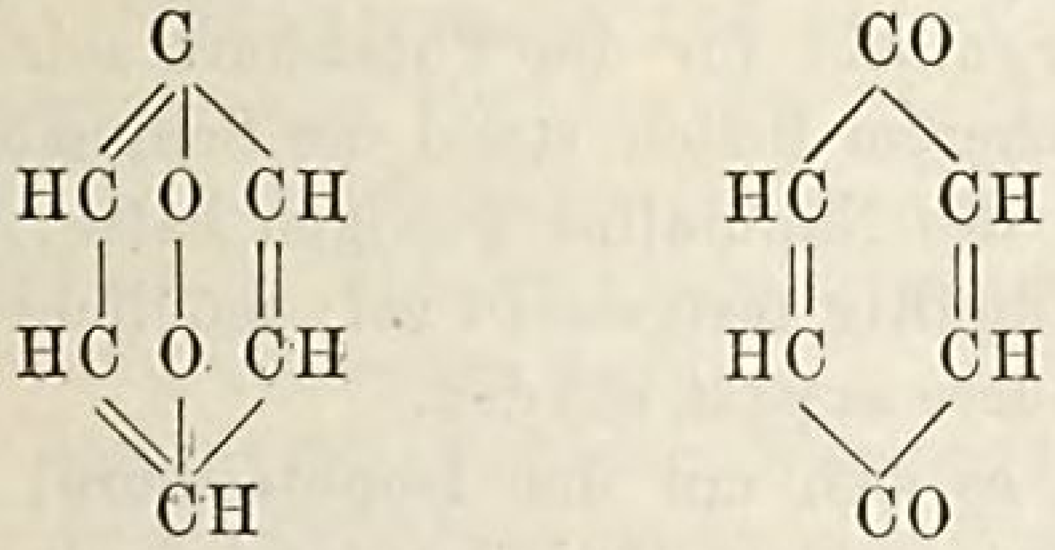


nur eine Diamidobenzoësäure entspricht.

Salkowski, welcher ebenfalls zu dem Schlusse gelangte, dass das gewöhnliche Phenylendiamin Metadiamidobenzol sei, bewies ferner, dass das Hydrochinon in dieselbe Reihe, wie die Paraoxybenzoësäure gehört. Er reducirte den Methyläther des bei 115° schmelzenden Nitrophenols oder das Nitroanisol, $C_6H_4(NO_2)OCH_3$, zu Amidoanisol, $C_6H_4(NH_2)OCH_3$, ersetzte darin die Amidogruppe durch Brom und dann letzteres, mit Hülfe von Natrium und Methyljodid, durch Methyl und erhielt so einen

Kresolmethyläther, $C_6H_4(CH_3)OCH_3$, der durch Oxydation in Anissäure überging.

Indem er dann das Amidoanisol in eine Diazoverbindung verwandelte und diese durch Wasser zersetzte, so entstand, unter gleichzeitiger Abspaltung von Methyl, Hydrochinon, in welchem demnach die Hydroxyle die Stellung 1:4 einnehmen, und folglich auch die Sauerstoffatome des Chinons, dessen Constitution daher durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt wird:



Welche von diesen die wahrscheinlichere ist, wird später besprochen werden.

Nach den Ergebnissen dieser und ähnlicher Untersuchungen muss die oben gegebene Tabelle nun in folgender Weise umgeschrieben werden, wobei bloss ein Auszug gegeben ist, und früher vorhandene Lücken ausgefüllt sind:

$C_6H_4Br_2$	Orthodibrombenzol Siedep. 224°	Metadibrombenzol Siedep. 219°	Paradibrombenzol Schmelzp. 89°
$C_6H_4(NO_2)_2$	Orthodinitrobenzol Schmelzp. 118°	Metadinitrobenzol 89·8°	Paradinitrobenzol 172°
$C_6H_4(NO_2)Br$	Orthobromnitrobenzol Schmelzp. 41·5°	Metabromnitrobenzol 56·4°	Parabromnitrobenzol 126°
$C_6H_4(NH_2)_2$	Orthodiamidobenzol Schmelzp. 99°	Metadiamidobenzol 63°	Paradiamidobenzol 147°
$C_6H_4(OH)_2$	Brenzcatechin Schmelzp. 104°	Resorcin 110°	Hydrochinon 169°
$C_6H_4Br(CH_3)$	Orthobromtoluol Siedep. 182°	Metabromtoluol 184°	Parabromtoluol Schmelzp. 28·3°
$C_6H_4(NO_2)CH_3$	Orthonitrotoluol Siedep. 223°	Metanitrotoluol Schmelzp. 16°	Paranitrotoluol 54°
$C_6H_4(NH_2)CH_3$	Orthotoluidin Siedep. 199·5°	Metatoluidin 197°	Paratoluidin Schmelzp. 45°
$C_6H_4(OH)CO_2H$	Salicylsäure Schmelzp. 156°	Metaoxybenzoësäure 200°	Paraoxybenzoësäur 210°
$C_6H_4(CH_3)_2$	Orthoxylol Siedep. 140°	Metaxylol 137°	Paraxylol 137°
$C_6H_4(CO_2H)_2$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure

Alle Ortsbestimmungen gingen damals mehr oder weniger darauf hinaus, die Verbindung in genetischen Zusammenhang mit einer der

Phtalsäuren zu bringen. Wie wir schon gesehen haben, war die Constitution der Terephtalsäure und damit die der Parareihe sicher festgestellt.

(33) Dahingegen beruhten die Ansichten über die Constitution der Phtalsäure und Isophtalsäure auf Hypothesen, die noch zu beweisen waren. Da die gewöhnliche Phtalsäure allein ein Anhydrid bildet, wurde angenommen, dass sie die Carboxyle in benachbarter Stellung habe. Aber aus einem ähnlichen Grunde wurde dieses für die Hydroxyle des Hydrochinons angenommen, wo sich diese Schlussfolgerung als irrig erwies, weshalb auch das Argument für die Phtalsäure seine Beweiskraft verloren hatte. Auf sicherem Boden stand die Schlussfolgerung, die man aus der Constitution des Naphtalins gezogen hatte; aber es fragte sich doch, ob dieselbe endgültig festgestellt sei; möglicher Weise konnte sie einmal durch eine andere ersetzt werden.

Ebenso verhielt es sich mit der Isophtalsäure, deren Constitution von der des Mesitylens abhing, bei dem aber noch nachzuweisen war, dass es die drei Methyle in symmetrischer Stellung enthielt, oder was dasselbe ist, dass die mit dem Kern direct verbundenen Wasserstoffatome gleichwerthig sind.

Diesen Beweis nun führte Ladenburg in folgender Weise:

Bezeichnet man die drei Wasserstoffatome mit *a*, *b* und *c* und nimmt an, dass im Dinitromesitylen, $C_6(CH_3)_3\overset{a}{NO_2}(\overset{b}{NO_2})H$, *a* und *b* durch Nitroxyl ersetzt sind, und bei dessen theilweiser Reduction *b* in die Amidogruppe übergeht, so hat man für Amidonitromesitylen $\overset{a}{NO_2}\overset{b}{NH_2}\overset{c}{H}$. In demselben kann man das Wasserstoffatom *c* wieder durch Nitroxyl und die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzen und erhält ein Dinitromesitylen, $\overset{a}{NO_2},\overset{b}{H},\overset{c}{NO_2}$, das mit dem obigen identisch ist, woraus hervorgeht, dass die Wasserstoffatome *b* und *c* gleichwerthig sind. Ersetzt man im Amidonitromesitylen die Amidogruppe durch Wasserstoff, so erhält man Nitromesitylen, das durch Reduction in Amidomesitylen, $\overset{a}{NH_2},\overset{b}{H},\overset{c}{H}$, übergeht. Wird dasselbe nitrirt, so kann nur ein Amidonitromesitylen, $\overset{a}{NH_2},\overset{b}{NO_2},\overset{c}{H}$ $= \overset{a}{NH_2},\overset{b}{H},\overset{c}{NO_2}$, entstehen, da *b* und *c* gleichwerthig sind. Die so erhaltene Verbindung ist aber identisch mit dem Amidonitromesitylen, $\overset{a}{NO_2},\overset{b}{NH_2},\overset{c}{H}$, folglich sind auch die Wasserstoffatome *a* und *b* und mithin alle drei dem aromatischen Kern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwerthig.

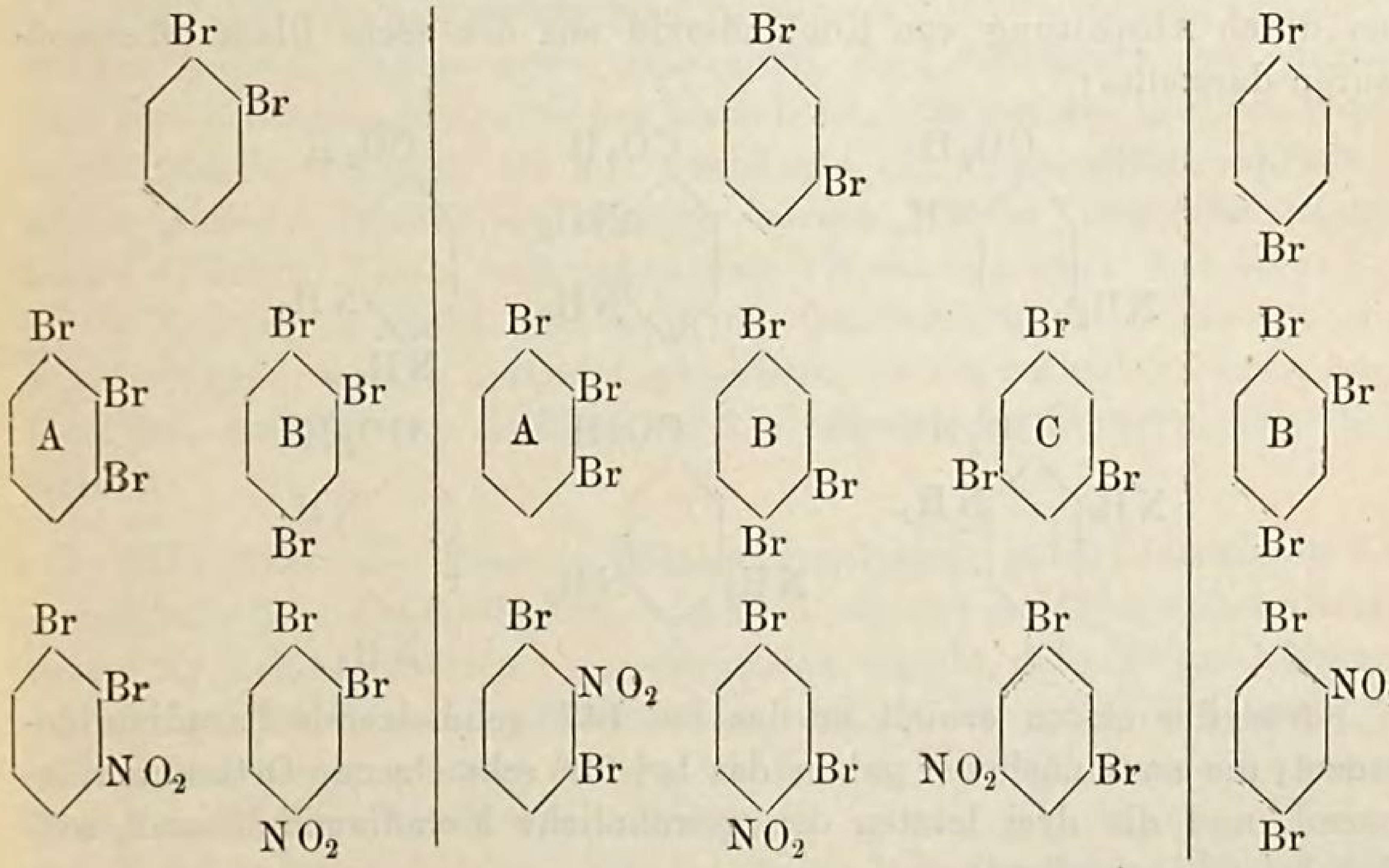
(34) Noch ehe Ladenburg's Abhandlung erschienen war, veröffentlichte Körner eine umfangreiche Arbeit über die Isomerie der aromatischen Verbindungen mit sechs Atomen Kohlenstoff[1]), in

[1]) Gazz. chim. ital. 1874, 305; Jahresb. 1875, 299; Journ. chem. Soc. 1876, 1, 204.

welcher er die bis dahin gebräuchlichen Methoden der Ortsbestimmung welche auf der Constitution der drei Phtalsäuren, des Mesitylens und Naphtalins u. s. w. beruhen, einer Kritik unterwarf. Er stellte in Abrede, dass die Constitution dieser Verbindungen so sicher festgestellt sei, dass man sie als Grundlage für Ortsbestimmungen gebrauchen könne und deshalb die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen und Versuche, welche die Säuren mit acht Atomen Kohlenstoff mit den direct erhaltenen Disubstitutionsproducten des Benzols in Verbindung bringen, wenig Vertrauen verdienen. Körner stellte 126 neue Verbindungen dar und nahm ausserdem eine genaue Revision der bis dahin veröffentlichten Untersuchungen vor, namentlich jener, welche die einfachsten Benzolderivate betreffen, bei deren Bildung häufig zwei oder drei Isomere entstehen, was früher häufig übersehen wurde.

Indem er die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Benzols voraussetzte, wandte er zur Ortsbestimmung eine Methode an, welche auf folgendem Princip beruht:

Eine Orthoverbindung (1 : 2) mit gleichen Substituenten kann, wenn ein drittes Wasserstoffatom ersetzt wird, zwei Triderivate liefern. Unter denselben Bedingungen entstehen aus einer Metaverbindung (1 : 3) drei Triderivate, während eine Paraverbindung (1 : 4) nur eins liefern kann. Dabei entstehen, wenn das eintretende Element oder Radical identisch mit den zwei schon vorhandenen ist, nur drei Substitutionsproducte; im anderen Falle aber bilden sich sechs, wie folgende Zusammenstellung zeigt



Es ergiebt sich hieraus, dass das Dibrombenzol, welches alle drei Tribrombenzole oder drei Nitrodibrombenzole liefert und andererseits aus drei Dibromanilinen durch Elimination der Amidogruppe entsteht, die Bromatome in der Stellung 1 : 3 hat.

Orthodibrombenzol mit der Stellung 1 : 2 kann nur zwei Tribrombenzole und zwei Nitrodibrombenzole bilden und nur aus zwei Dibromanilinen erhalten werden.

Paradibrombenzol (1 : 4) endlich kann nur aus einem Dibromanilin entstehen und nur ein Tribrombenzol und ein Nitrodibrombenzol geben.

Nun liefert das feste bei 89^0 schmelzende Dibrombenzol nur ein Nitroderivat[1]; das flüssige, welches neben diesen bei Einwirkung von Brom auf Benzol entsteht[2], giebt dagegen zwei, und das dritte, welches Meyer und Stüber aus einem Dibromanilin erhielten[3], bildet drei Nitrodibrombenzole.

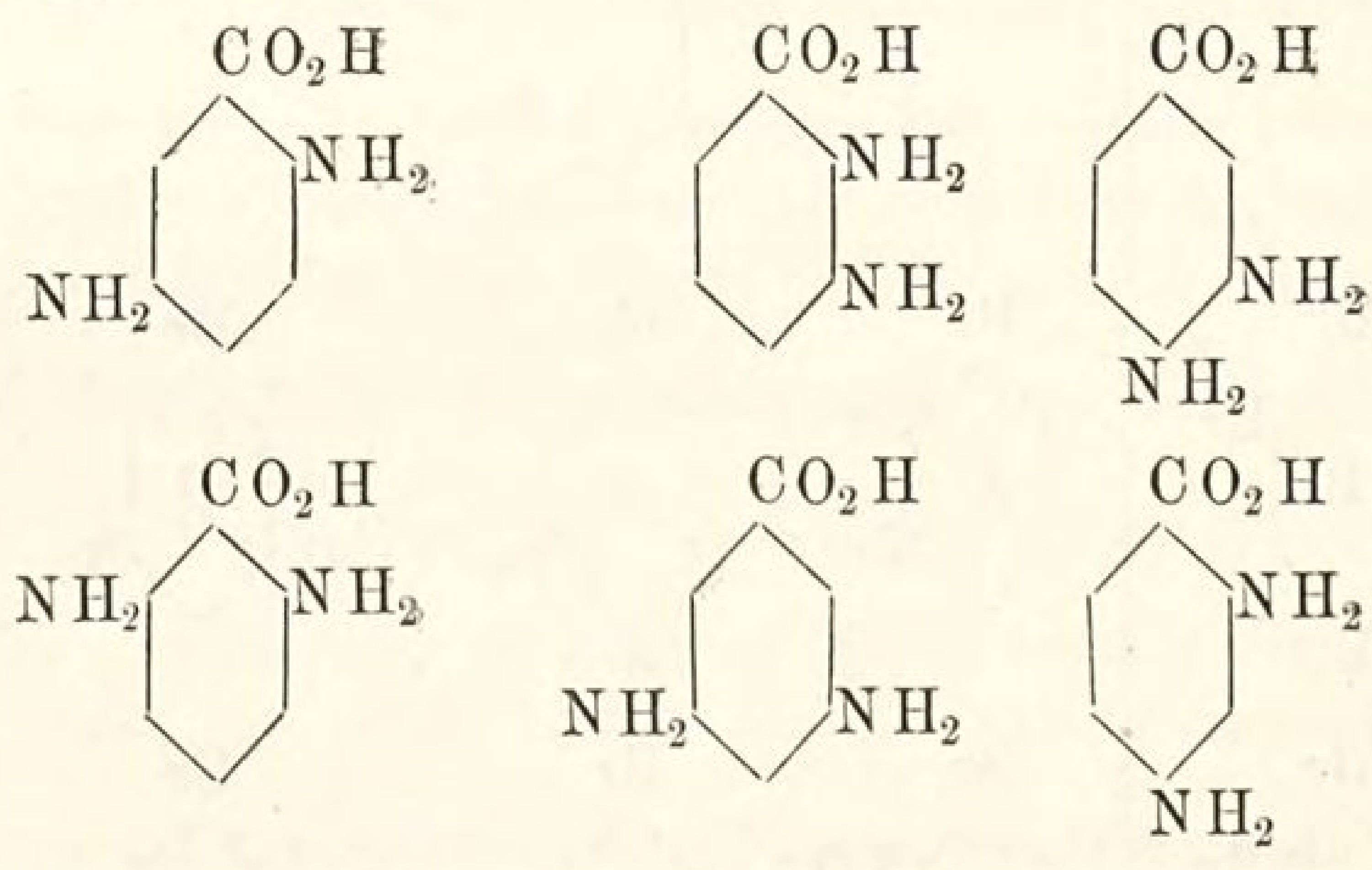
Körner zeigte ferner, dass beim weiteren Bromiren der Dibrombenzole obige Bedingungen erfüllt werden, so dass das feste einem, das zugleich gebildete zwei, und das dritte drei Dibromanilinen entspricht.

Das feste Dibrombenzol ist daher 1 : 4, das von Riese erhaltene 1 : 2, und das von Meyer und Stüber 1 : 3.

Dem ersten entspricht das Hydrochinon, dem zweiten das Brenzcatechin, und dem dritten das Resorcin.

(35) In ähnlicher Weise stellte Körner die Constitution einer grossen Zahl anderer Verbindungen fest, und zwar unabhängig von den Ansichten über die Stellung der Carboxyle in den drei Phtalsäuren.

Fast gleichzeitig hat Peter Griess dasselbe Princip benutzt, um die Constitution der drei Diamidobenzole festzustellen, indem er dieselben durch Abspaltung von Kohlendioxid aus den sechs Diamidobenzoësäuren darstellte:

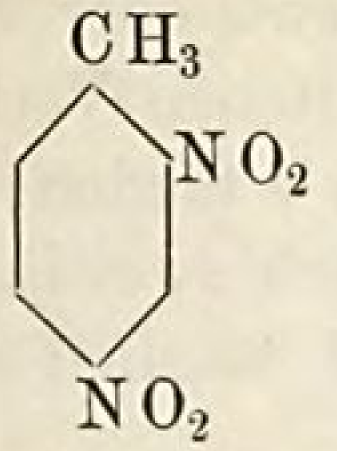


Aus der ersten erhielt er das bei 147^0 schmelzende Paradiamidobenzol; die zwei nächsten gaben das bei 99^0 schmelzende Orthodiamidobenzol, und die drei letzten das gewöhnliche Metadiamidobenzol, welches bei 63^0 schmilzt[4].

Anschliessend an diese Untersuchungen hat Nölting einen directen

[1]) Zincke u. Sintenis, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 123. [2]) Riese, ibid. 2, 61. [3]) Meyer u. Stüber, ibid. 5, 52. [4]) Ibid. 7, 1226.

Beweis für die Constitution der Phtalsäure gegeben [1]. Wie wir schon oben gesehen haben, hat das Dinitrotoluol folgende Constitution:



Dieses folgt daraus, dass es durch weiteres Nitriren der zwei direct aus Toluol entstehenden Mononitrotoluole entsteht, von denen das feste bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure liefert, und dass Wurster durch Reduction und Abspaltung des Methyls es in gewöhnliches Metamidobenzol verwandelte (§. 31). Daraus ergiebt sich aber ferner, dass das flüssige Nitrotoluol und folglich auch das daraus erhaltene Orthotoluidin die Seitenketten in der Stellung 1:2 hat. Letzteres aber hat Weith durch die Senfölreaction in Orthotoluylsäure, $C_6H_4(CH_3)CO_2H$, übergeführt, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Phtalsäure liefert, in der folglich die Carboxyle ebenfalls die Stellung 1:2 einnehmen.

Kekulé hatte vorher schon Orthotoluidin in Orthojodtoluol übergeführt und mittelst der Reaction von Wurtz daraus Orthotoluylsäure erhalten, während er, als er die durch Oxydation dieses Jodtoluols erhaltene Jodbenzoësäure, $C_6H_4J(CO_2H)$, mit Kali schmolz, Salicylsäure erhielt [2].

(36) Auf den hier erörterten Grundlagen zur Ortsbestimmung haben seitdem viele Chemiker weiter gearbeitet; die Constitution der wichtigsten Disubstitutionsproducte des Benzols ist jetzt mit der grössten Wahrscheinlichkeit ermittelt. Da nun aus diesen höhere Substitutionsproducte durch einfache Reactionen erhalten werden können, und man letztere leicht wieder in Disubstitutionsproducte verwandeln kann, wie obige Beispiele zeigen, so kennt man auch die Constitution vieler aromatischer Verbindungen, welche drei und mehr Seitenketten enthalten. Im speciellen Theil wird Näheres darüber bei den betreffenden Körpern mitgetheilt werden.

(37) Unter den Pentasubstitutionsproducten, welche identische Elemente oder Radicale enthalten, kommen, wie bei den Monosubstitutionsderivaten, keine Isomerien vor, woraus sich ergiebt, dass die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig sind. Diese Schlussfolgerung ist jedoch eine negative, und es ist deshalb von Wichtigkeit, dass man die Gleichwerthigkeit direct bewiesen hat.

Ladenburg befolgte dabei dasselbe Princip, welches er benutzte, um die Gleichwerthigkeit der drei Wasserstoffatome des Mesitylens zu beweisen [3].

[1] R. Meyer, Einl. arom. Verb. 73. [2] Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1006.
[3] Ibid. 2, 140.

Er zeigte zunächst, dass zwei Wasserstoffatome des Benzols zu einem dritten eine symmetrische Stellung einnehmen; in anderen Worten, es ist einerlei, ob man das eine oder das andere durch ein Element oder Radical ersetzt; die so erhaltenen Verbindungen sind identisch.

Hübner und Petermann[1]) fanden, dass wenn man die gewöhnliche Brombenzoësäure nitrirt, sich zwei isomere Bromnitrobenzoësäuren bilden, in welchen das Nitroxyl folglich zwei verschiedene Stellungen *a* und *b* einnimmt:

$$C_6H_3Br(\overset{a}{N}O_2)CO_2H \qquad C_6H_3Br(\overset{b}{N}O_2)CO_2H,$$

Durch Wasserstoff im Entstehungszustande gehen beide in Anthranilsäure über, indem das Brom durch Wasserstoff ersetzt und das Nitroxyl zur Amidogruppe reducirt wird. Es folgt hieraus, dass *a* und *b* zum Carboxyl symmetrisch gestellt sind.

Für das durch Carboxyl vertretene Wasserstoffatom existirt aber noch ein anderes, ebenfalls zu diesem symmetrisch gestelltes Paar von Wasserstoffatomen.

Ersetzt man nämlich, wie Wroblewsky gezeigt hat[2]), im Paratoluidin ein Atom Wasserstoff durch Brom, so erhält man ein Bromtoluidin, welches durch die Diazoreaction in Metabromtoluol übergeführt wird, das durch Oxydation Metabrombenzoësäure liefert.

Dasselbe Bromtoluidin giebt ein Nitrobromtoluidin, welches durch dieselbe Reaction in ein Nitrobromtoluol verwandelt wird, das durch Reduction ein Amidobromtoluol liefert, in welchem man das Brom durch Wasserstoff ersetzen kann. Man erhält so ein Toluidin, welches mittelst der Diazoreaction in dasselbe Bromtoluol übergeht, welches, wie oben, aus Paratoluidin erhalten wurde.

Parabromtoluidin.

$$C_6\overset{a}{H}\overset{b}{H}\overset{c}{H}\overset{d}{Br}(\overset{e}{C}H_3)\overset{f}{N}H_2$$

Metabromtoluol	Nitrobromtoluidin
$C_6HHHBr(CH_3)H$	$C_6HH(NO_2)Br(CH_3)NH_2$
Metabrombenzoësäure	Nitrobromtoluol
$C_6HHHBr(CO_2H)H$	$C_6HH(NO_2)Br(CH_3)H$
	Amidobromtoluol
	$C_6HH(NH_2)Br(CH_3)H$
	Amidotoluol
	$C_6HH(NH_2)H(CH_3)H$
	Metabromtoluol
	$C_6HHBrH(CH_3)H$
	Metabrombenzoësäure
	$C_6HHBrH(CO_2H)H$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **149**, 129. [2]) Ibid. **168**, 153; **192**, 196.

Hiermit ist bewiesen, dass die Orte *c* und *d* symmetrisch zu dem Methyl oder Carboxyl liegen.

Hübner und Petermann gingen bei ihren Versuchen von derselben Brombenzoësäure aus, welche Wroblewsky durch Oxydation seiner Bromtoluole erhielt. Da aber in den zwei Nitrobenzoësäuren die zwei Nitroxyle symmetrisch zum Carboxyl gestellt sind, in den von Wroblewsky erhaltenen Säuren aber zwei Bromatome, so folgt, dass im Benzol zwei Paar Wasserstoffatome existiren, die einem fünften gegenüber eine symmetrische Stellung einnehmen, während das sechste diesem gegenüber in vereinzelter Stellung steht.

Da Hübner und Petermann Anthranilsäure oder Orthoamidobenzoësäure, Wroblewsky aber schliesslich Metabrombenzoësäure erhielt, so folgt, dass die im Benzol zweimal gleichwerthigen Stellungen die Ortho- und Metastellung sind, während die Parastellung nur einmal vorhanden ist.

(38) Ladenburg hat noch einen anderen Beweis beigebracht, auf den wir hier verweisen müssen [1]).

Ferner zeigte er, dass vier Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig sind.

Phenol, $C_6H_5 . OH$, welches im Grossen aus Steinkohlentheer gewonnen wird, geht durch Einwirkung von Phosphorpentabromid in Brombenzol, C_6H_5Br, über, das durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid in Benzoësäure verwandelt wird:

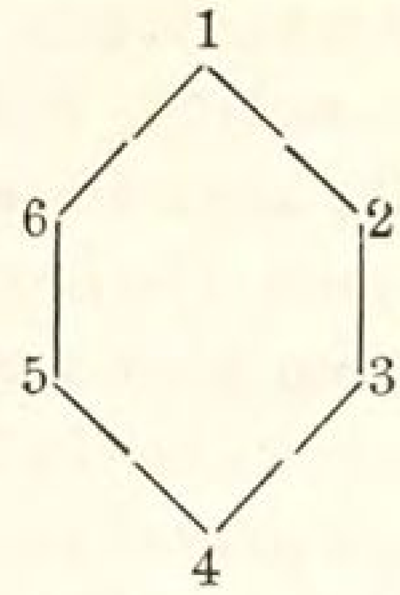
$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5 . CO_2Na + NaBr.$$

Das Hydroxyl nimmt also im Phenol dieselbe Stellung *a* ein, wie das Carboxyl in der Benzoësäure. In der letzteren kann man nun Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzen und erhält so drei isomere Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(CO_2H)OH$, in welchen das Carboxyl ebenfalls in derselben Stellung ist, wie in der Benzoësäure und im Phenol; die Hydroxyle dagegen ersetzen verschiedene Wasserstoffatome der Benzoësäure, die wir mit *b*, *c* und *d* bezeichnen wollen. Alle drei Oxybenzoësäuren aber gehen durch Abspaltung von Kohlendioxid in Phenol über, welches mit dem im Theer enthaltenen vollständig identisch ist, folglich sind die Plätze *a*, *b*, *c*, *d* gleichwerthig. Aus dem früher Erwähnten geht aber hervor, dass von den drei letzteren keine zwei symmetrisch zu *a* liegen können. Es müssen demnach noch zwei andere Wasserstoffatome *e* und *f* vorhanden sein, die mit *b*, *c* oder *d* symmetrische Paare bilden, woraus folgte, dass alle sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig sind.

Hieraus ergiebt sich weiter, dass einem Wasserstoffatom zwei sym-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 322; 8, 1666; Theorie arom. Verb., Vieweg u. Sohn, 1876.

metrische Paare entsprechen, wie dieses auch in der Sechseckformel seinen Ausdruck findet:



Die symmetrischen Paare zu 1, 2 u. s. w. sind:

1 = 2 : 6 und 3 : 5; 2 = 1 : 3 und 4 : 6 u. s. w.

Auf 1 bezogen sind die zweimal vorhandenen Stellungen

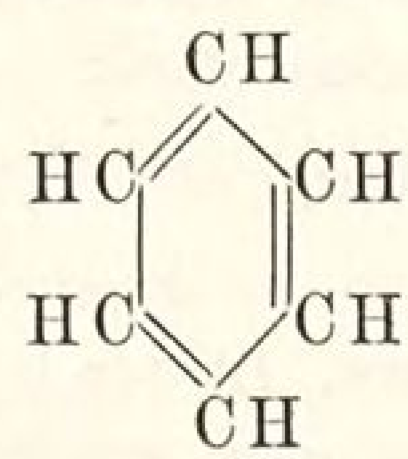
1 : 2 = 1 : 6

1 : 3 = 1 : 5.

Die Stellung 1 : 4 kommt aber nur einmal vor.

Die Constitution des Benzols.

(39) Nach Kekulé wird dieselbe durch folgende Formel ausgedrückt:



Bald nachdem er diese Formel aufgestellt hatte, theilten verschiedene andere Chemiker ihre Ansichten über die Constitution des Benzols mit und gaben graphische Formeln dafür. Von diesen sind nur folgende

Fig. *a*

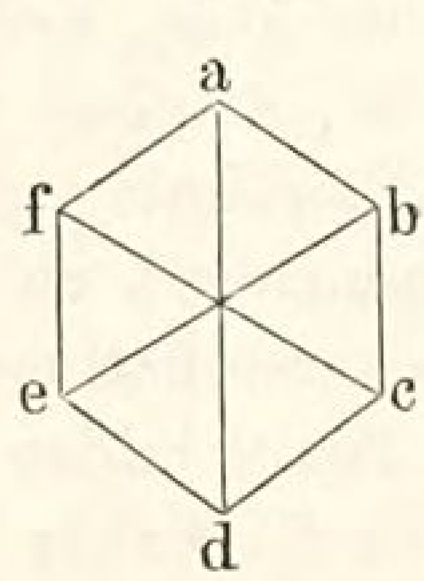


Fig. *b*

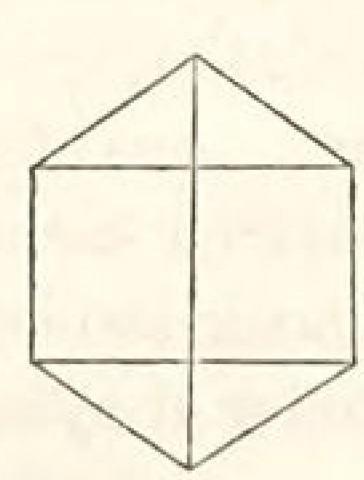
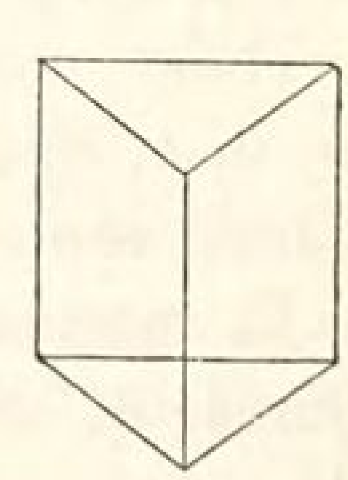


Fig. *c*



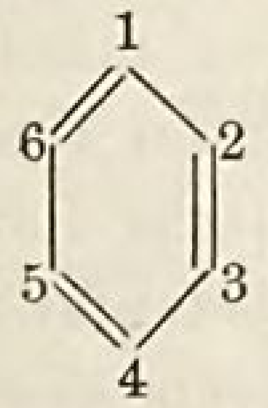
hier zu erwähnen. Claus schlug die in Fig. *a* und *b* dargestellten vor, von welchen er der ersten den Vorzug gab[1]); eine ähnliche Vorstellung

[1]) Theoret. Betracht., System org. Chemie, Freib. 1867.

rührt von Körner her, welche sich nicht auf der Ebene des Papiers wiedergeben lässt, die man aber leicht durch die bekannten Kekulé'schen Modelle glyptisch darstellen kann. Nach Körner's Ansicht ist, wie nach der ersten Formel von Claus, jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen direct verbunden. Ersterer nimmt dabei an, dass die Kohlenstoffatome *a*, *c*, *e* und *b*, *d*, *f* in zwei parallelen Ebenen liegen [1]). Claus' zweite Formel ist mit der von Ladenburg aufgestellten (Fig. *c*) identisch; nur nimmt letzterer eine räumliche Anordnung der sechs Kohlenstoffatome an, welche in den Ecken eines dreiseitigen Prismas liegen [2]).

Was die erste Formel von Claus anbelangt, so ist leicht einzusehen, dass dieselbe nur zwei isomere Disubstitutionsproducte zulässt und daher hier nicht weiter berücksichtigt wird [3]).

Ladenburg machte gegen Kekulé's Formel den Einwand, dass sie nicht drei, sondern vier isomere Substitutionsproducte verlangt, da die Stellungen 1 : 2 und 1 : 6 nicht vollkommen identisch sind. Denn zwei Substituenten, welche sich in der Stellung 1 : 2 befinden,



sind an zwei Kohlenstoffatome gebunden, die nur durch je eine Verbindungseinheit an einander gekettet sind, während wenn sie in der Stellung 1 : 6 sind, sie an zweifach gebundene Kohlenstoffatome geknüpft sind. Die Frage, ob 1 : 3 = 1 : 5 ist, liegt einfacher, und kann wohl bejaht werden.

Ladenburg meint, dass, wenn beide erstere Stellungen identisch wären, dieses auch der Fall sein müsse für die zwei Crotonsäuren:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & \quad & CH_2 \\ | & & \| \\ CH & & CH \\ \| & & | \\ CH & & CH_2 \\ | & & | \\ CO_2H & & CO_2H \end{array}$$

Hier liegt aber die Sache ganz anders, da der Unterschied nicht nur auf der Anordnung der Kohlenstoffbindungen, sondern auch in der Vertheilung des Wasserstoffs auf die einzelnen Kohlenstoffatome beruht.

V. Meyer trat Ladenburg entgegen, indem er hervorhob, dass der Unterschied zwischen den Stellungen 1 : 2 und 1 : 6 nicht durch

1) Körner, loc. cit. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 141, 272. 3) Vergl. Claus, ibid. **15**, 1405; R. Meyer, ibid. 1823.

eine verschiedene Stellung der Atome, sondern nur durch abweichende Anordnung der Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs hervorgerufen werde, und sei er demnach von so subtiler Natur, dass es zweifelhaft erscheine, ob ein so feiner Unterschied einen merklichen Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindung ausüben könne [1]).

(40) Kekulé ist anderer Ansicht; nach ihm wird auf die mögliche Verschiedenheit der Diderivate 1:2 und 1:6 wohl allzuviel Gewicht gelegt; dieselbe leite sich mehr von der Form ab, welcher wir uns bedienen, als aus dem Gedanken, welchen diese Form in etwas unvollkommener Weise ausdrückt. Um zu zeigen, dass keine Verschiedenheit zwischen 1:2 und 1:6 existirt, hat er folgende Hypothese aufgestellt [2]):

„Die Atome müssen in den Systemen, die wir Molecüle nennen, in fortwährender Bewegung angenommen werden. Diese Ansicht ist von Physikern und Chemikern schon häufig ausgesprochen und schon im ersten Theil meines Lehrbuches wiederholt erörtert worden. Ueber die Form der intramolecularen Bewegung der Atombewegungen hat meines Wissens noch Niemand sich geäussert. Die Chemie wird nun jedenfalls die Anforderung stellen müssen, dass eine solche mechanische Hypothese dem von ihr erkannten Gesetz der Verkettung der Atome Rechnung trage. Eine planetarische Bewegung der Atome ist also nicht zulässig; die Bewegung muss jedenfalls der Art sein, dass alle Atome des Systems in derselben relativen Anordnung verharren, also stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren. Wenn wir nun unter den zahlreichen Vorstellungen, die man sich etwa bilden könnte, diejenige auswählt, welche am vollständigsten den chemischen Anforderungen Rechnung trägt und sich am engsten an die Vorstellung anschliesst, welche die heutige Physik sich über die Art der Bewegung der Molecüle gebildet hat, so wird man die folgende Annahme wohl für die wahrscheinlichste halten dürfen."

„Die einzelnen Atome des Systems prallen in einer im Wesentlichen geradlinigen Bewegung an einander an, um sich, als elastische Körper, wieder von einander zu entfernen. Was man in der Chemie durch Werthigkeit bezeichnet, gewinnt jetzt eine mehr mechanische Bedeutung: Die Werthigkeit ist die relative Zahl der Stösse, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt. In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Molecüls einmal an einander prallen, kommen, bei gleicher Temperatur, zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Molecüls zweimal zum Stoss. Unter denselben Bedingungen ist in der Zeiteinheit bei einem aus zwei einwerthigen und einem zweiwerthigen bestehenden Molecül die Anzahl der Stösse für das zweiwerthige Atom = 2, für jedes der einwerthigen = 1."

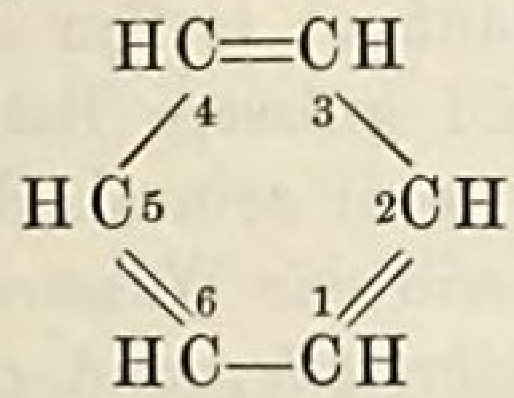
„Zwei Atome des vierwerthigen Kohlenstoffs prallen, wenn sie, wie wir jetzt sagen, durch Eine Verwandtschaftseinheit gebunden sind, in

1) Ann. Chem. Pharm. 156, 265; 159, 24. 2) Ibid. 162, 86.

der Zeiteinheit — also in der Zeit, in welcher der einwerthige Wasserstoff seine Bahn einmal zurücklegt —, einmal mit einander; sie stossen in derselben Zeiteinheit noch mit drei anderen Atomen zusammen. Kohlenstoffatome, die wir jetzt doppelt gebunden nennen, prallen in der Zeiteinheit zweimal an einander und erleiden in derselben Zeiteinheit nur zwei Stösse durch andere Atome u. s. w."

„Ueberträgt man diese Anschauung auf das Benzol, so erscheint die von mir vorgeschlagene Benzolformel als ein Ausdruck der folgenden Vorstellung. Jedes Kohlenstoffatom prallt in der Zeiteinheit dreimal an andere, und zwar an zwei andere Kohlenstoffatome an, einmal an das eine und zweimal an das andere. In derselben Zeiteinheit trifft es auch einmal mit dem Wasserstoff zusammen, welcher während derselben Zeit seine Bahn einmal zurücklegt."

„Stellt man nun das Benzol durch die bekannte Sechseckformel dar, und berücksichtigt man irgend eins der sechs Kohlenstoffatome, z. B. das mit 1 bezeichnete:



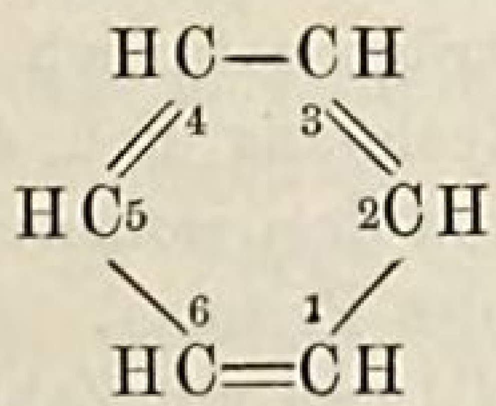
so kann man die Stösse, welche es in der ersten Zeiteinheit erfährt, ausdrücken durch:

1. 2, 6, *h*, 2,

worin *h* Wasserstoff bedeutet. In der zweiten Zeiteinheit wendet sich dasselbe Kohlenstoffatom, welches gerade von 2 kommt, zunächst zu dem Kohlenstoff 6. Seine Stösse während der zweiten Zeiteinheit sind:

2. 6, 2, *h*, 6."

„Während die Stösse der ersten Zeiteinheit durch die oben geschriebene Formel ausgedrückt werden, finden die der zweiten ihren Ausdruck in der folgenden Formel:



„Dasselbe Kohlenstoffatom ist also in der ersten Zeiteinheit mit einem der beiden benachbarten, in der zweiten dagegen mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Bindung."

„Das einfachste Mittel aller Stösse eines Kohlenstoffatoms ergiebt sich aus der Summe der Stösse der beiden ersten Zeiteinheiten, die sich dann periodisch wiederholen. Dieses Mittel ist also:

2, 6, *h*, 2, 6, 2, *h*, 6;

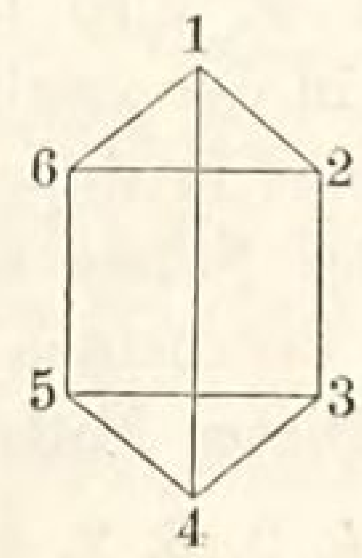
und man sieht daher, dass jedes Kohlenstoffatom mit den beiden anderen,

mit welchen es zusammenstösst, gleich oft zusammenprallt, also zu seinen beiden Nachbarn genau in derselben Beziehung steht. Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in Einer Zeiteinheit erfolgenden Stösse, also die eine Phase, aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet worden, Biderivate mit den Stellungen 1, 2 und 1, 6 müssten nothwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgetheilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, dass diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist."

(41) Michaelis trat gegen die Anschauung von Kekulé auf; nach ihm hat sie vom physikalischen Standpunkte aus, und besonders von dem der kinetischen Gastheorie wenig Wahrscheinlichkeit, da nach derselben in vollkommenen Gasen die Quadrate der Atomgeschwindigkeiten bei gleicher Temperatur den Atomgewichten umgekehrt proportional sind. Folglich haben die Wasserstoffatome die grösste Geschwindigkeit; da sie sich aber nach Kekulé wenig häufiger treffen sollen, wie z. B. die Sauerstoffatome, so müssten sie viel grössere Bahnen beschreiben als diese, und demnach ihre Molecüle grösser sein als die des Sauerstoffs, während nach der kinetischen Gastheorie das Wasserstoffmolecül nur etwa halb so gross ist, als das des Sauerstoffs, und ersteres wahrscheinlich das kleinste aller Gasmolecüle ist. Die nähere Prüfung der von Kekulé angenommenen Atombewegung kann nach Michaelis kaum als ein dauernder Zustand des dynamischen Gleichgewichts betrachtet werden und ist jedenfalls deshalb unwahrscheinlich, weil dann das Benzol leicht in drei Molecüle Acetylen zerfallen müsse [1]).

Wenn man nun die Formeln von Kekulé und Ladenburg vergleicht, so findet man, dass beide die Bildung des Benzols aus Acetylen und die des Mesitylens aus Aceton gleich gut erklären, ebenso die Bildung von Additionsproducten; in beiden Fällen bleibt ein geschlossener Ring von sechs Kohlenstoffatomen, von welchen je eines mit zwei anderen durch einfache Bindung verknüpft ist.

Ladenburg's Formel trägt natürlich auch der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome Rechnung und erklärt ebenso einfach, wie die Kekulé's, die Existenz von drei isomeren Disubstitutionsproducten. Wenn man die sechs Ecken des Prismas, oder was die Sache einfacher macht, die des Sechsecks von Claus mit Zahlen bezeichnet:

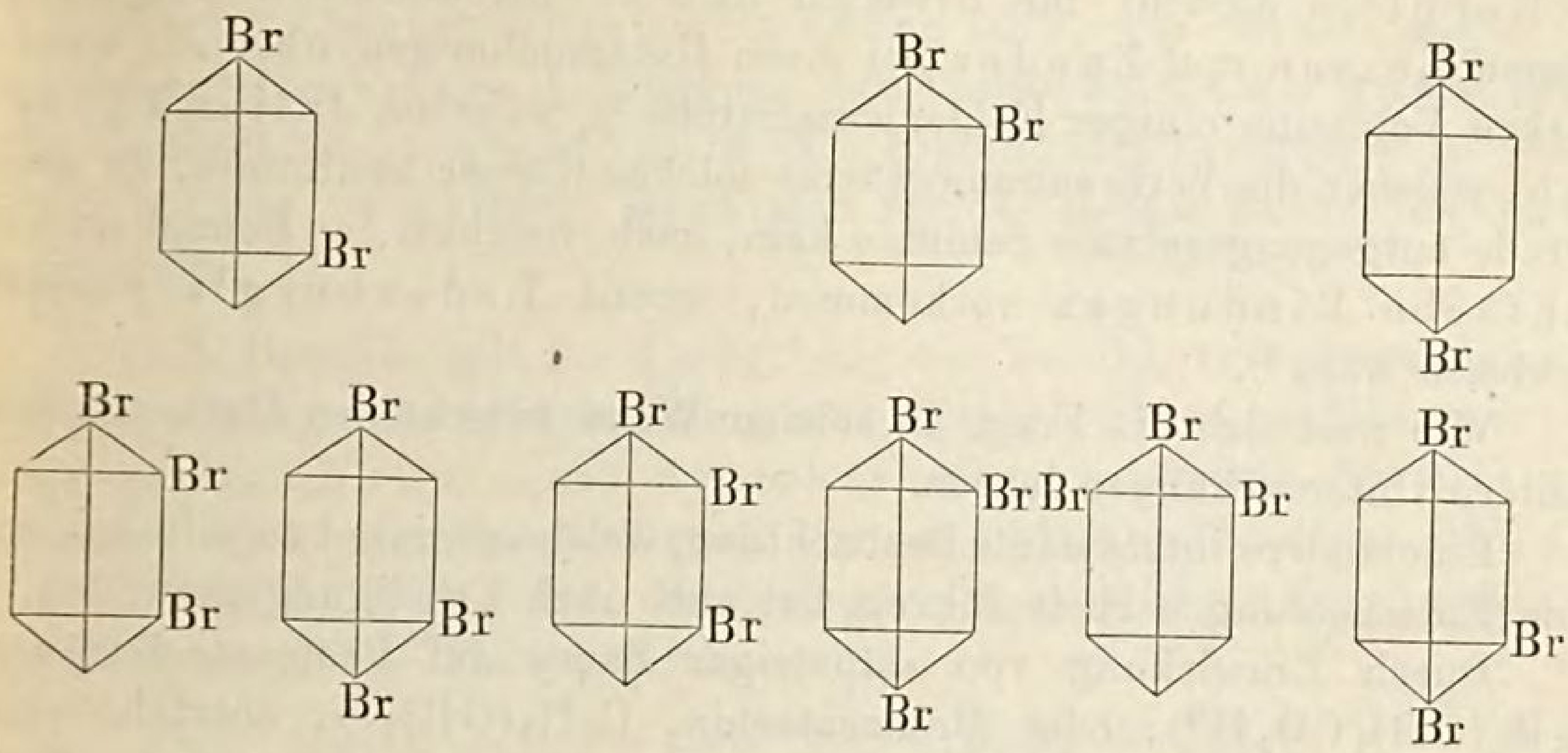


[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 463.

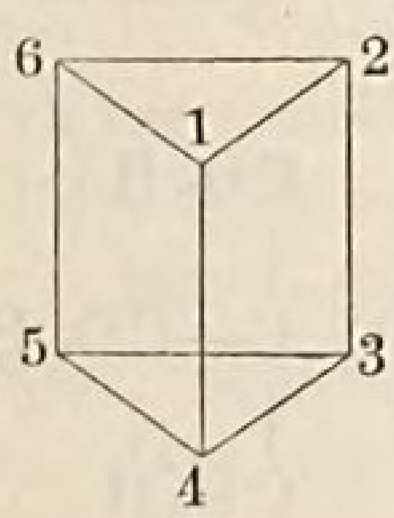
so ist:

$$1 : 2 = 1 : 6 = \text{Meta},$$
$$1 : 3 = 1 : 5 = \text{Ortho},$$
$$1 : 4 = \text{Para}.$$

Dasselbe lässt sich leicht zeigen, wenn man die von Körner gegebene Beweisführung benutzt:

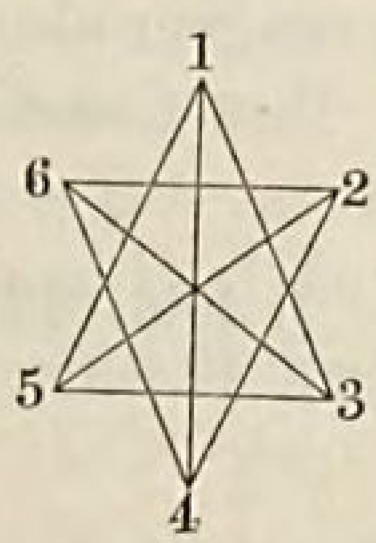


Bei den Triderivaten ist daher, wenn man die früher erwähnte Bezeichnung anwendet:



1 : 2 : 3 benachbart,
1 : 3 : 4 asymmetrisch,
1 : 2 : 6 symmetrisch.

Wenn man annimmt, dass eine Dreieckfläche des Prismas in ihrer Ebene um 180° gedreht sei, während die andere stehen bleibt, und sich die so erhaltene Figur auf die Ebene der stehen gebliebenen Fläche projicirt denkt, so erhält man folgendes Schema:



Dasselbe hat den Vorzug, dass die Zahlen dieselbe Bedeutung haben, wie in Kekulé's Formel, aber sonst dasselbe leistet, wie die Prismaformel.

(42) In neuerer Zeit hat man Versuche gemacht, die Constitution des Benzols auf physikalischem Wege zu entscheiden.

Brühl, der das Lichtbrechungsvermögen von Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome in einfacher, zweifacher oder dreifacher Bindung enthalten, untersuchte, ist zu dem Schlusse gelangt, dass Benzol drei doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten müsse, womit er Kekulé's Ansicht für bewiesen hält[1]). Zu derselben Folgerung kamen Lossen und Zander bei ihren Untersuchungen über die specifischen Volumina einiger Kohlenwasserstoffe[2]), während Julius Thomsen, welcher die Verbrennungswärme solcher Körper bestimmte, zu dem gerade entgegengesetzten Schlusse kam, nach welchem im Benzol neun einfache Bindungen vorkommen, womit Ladenburg's Formel bewiesen wäre[3]).

Wie weit sich die Frage in solcher Weise entscheiden lässt, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Eine andere interessante Beobachtung, welche geeignet zu sein schien, eine Entscheidung herbeizuführen, hat auch ihre Erledigung gefunden.

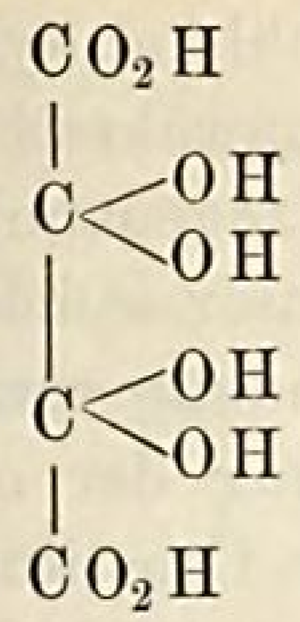
Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$[4]), oder Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$[5]), entsteht eine Säure, welche Carboxytartronsäure, $C_4H_4O_7$, genannt wird. Dieselbe ist im freien Zustande höchst unbeständig und zerfällt rasch in Kohlendioxid und Tartronsäure, weshalb ihr nach Gruber und Barth folgende Constitution zukommt:

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO.C{-}CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Da dieselbe hiernach ein Kohlenstoffatom mit drei anderen in directer Bindung enthält, und sie durch eine glatte Reaction entsteht, so erschien es höchst wahrscheinlich, dass die Bindungsweise auch im aromatischen Kern vorkommt, wie dieses nach der Prismenformel der Fall ist.

Wie aber Kekulé gezeigt hat, kommt ihr die Formel $C_4H_6O_8$ zu, und sie ist keine dreibasische, sondern eine zweibasische Säure, welche durch Reduction Traubensäure nebst inactiver Weinsäure liefert. Kekulé erhielt sie dann auch als Zersetzungsproduct der sogenannten Nitroweinsäure, $C_2H_2(ONO_2)_2(CO_2H)_2$. Ihre Constitution ist die folgende:

[1]) Liebig's Ann. 200, 93. [2]) Ibid. 225, 119. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1808. [4]) Gruber, ibid. 12, 514. [5]) Barth, Monatsh. Chem. 1, 869.



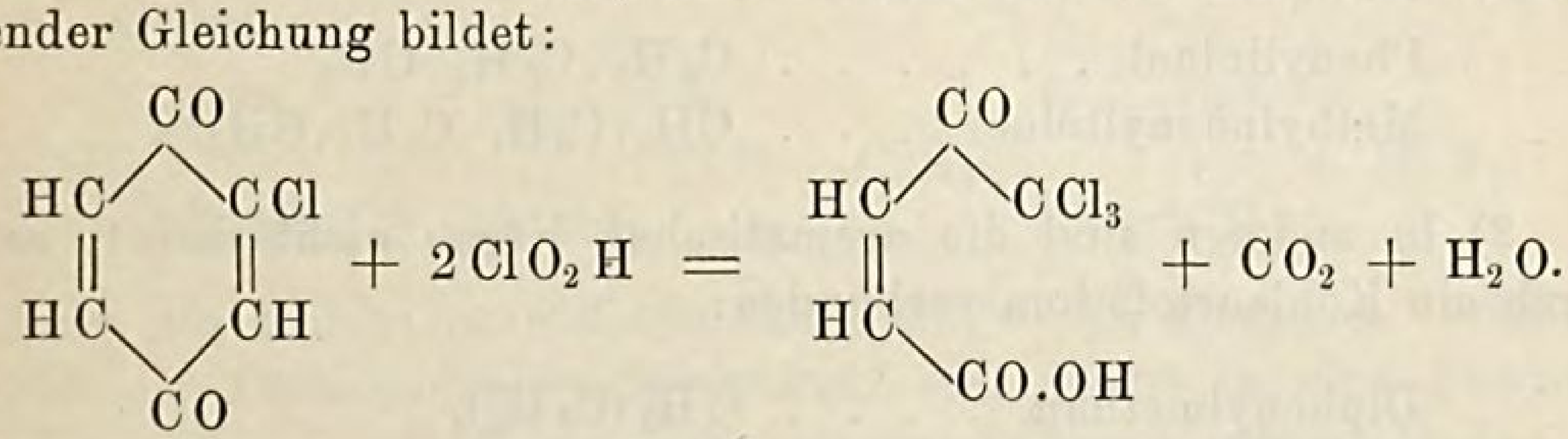
Sie ist demnach Dioxyweinsäure oder, was dasselbe sagt, Tetroxbernsteinsäure[1]). Obgleich ihre Constitution nicht gerade gegen die Prismenformel spricht, so ist ihre Bildung aus Brenzcatechin jedenfalls leichter zu erklären, wenn man für das Benzol die Sechseckformel annimmt.

(43) Dasselbe gilt für die Bildung der Trichlorphenomalsäure, welche Carius durch Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol erhielt und die von Kekulé und Strecker näher untersucht wurde[2]). Sie fanden, dass dieselbe β-Trichloracetylacrylsäure, $CCl_3.CO.CH{=}CH.CO_2H$, ist; denn beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt sie in Chloroform und Maleïnsäure:

$$C_5H_3Cl_3O_3 + H_2O = C_4H_4O_4 + CCl_3H.$$

Mit Brom verbindet sie sich zu Trichloracetyldibrompropionsäure, $CCl_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$, welche beim Kochen mit Kalkwasser in Chloroform und inactive Weinsäure zersetzt wird.

Die β-Trichloracetylacrylsäure entsteht aus dem Benzol nicht durch eine einfache Reaction; es bilden sich noch verschiedene Nebenproducte, worunter gechlorte Chinone. Man erhält sie auch durch Einwirkung von chloriger Säure auf Chinon, und ihre Bildung erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass sie sich aus Monochlorchinon nach folgender Gleichung bildet:



Versucht man, sich von ihrer Bildung mit Zugrundelegung der Prismaformel Rechenschaft zu geben, so stösst man, wie Kekulé und Strecker bemerken, auf zwar nicht unüberwindliche Schwierigkeiten, aber doch auf unverkennbare Unwahrscheinlichkeiten. „Man muss dann zunächst annehmen, es würden fünf einfache Kohlenstoffbindungen gelöst. Drei durch Abspaltung des sich loslösenden und dann austretenden Kohlenstoffatoms, was natürlich nicht auffallend erscheinen kann; zwei weitere aber gerade in der Weise, dass eine normale Kohlenstoffkette

[1]) Liebig's Ann. 223, 170. [2]) Ibid. 221, 230.

entsteht, wie sie in der β-Trichloracetylacrylsäure enthalten ist. Man muss zudem die gewiss sehr unwahrscheinliche Annahme machen, es werde aus einer einfachen eine sogenannte doppelte Kohlenstoffbindung erzeugt, unter Bedingungen, unter welchen weit eher die Lösung einer etwa vorhandenen doppelten Bindung erwartet werden solle."

Wenn nun auch die Bildung der obigen Säure die von Kekulé ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Benzols nicht beweist, so lässt sie sich aber jedenfalls bei Annahme dieser Ansicht weit leichter deuten, als bei Zugrundelegung irgend einer anderen Benzolformel.

In den meisten Fällen kann man jedoch zur Erklärung der Constitution der Benzolderivate das einfache Sechseck benutzen, und sich darunter entweder Kekulé's Formel oder die aus dem Prisma abgeleitete Sternformel vorstellen.

(44) Kekulé's Formel hat aber den Vorzug, dass sie die Constitution des Naphtalins, $C_{10}H_8$, des Phenanthrens, $C_{14}H_{10}$, und anderer Kohlenwasserstoffe, welche mehr als sechs Kohlenstoffatome in aromatischer Bindung enthalten, viel einfacher erklärt als die Prismenformel.

Dieselben sollen später ausführlich besprochen werden. Es mag nur kurz darauf hingewiesen sein, dass sich dieselben vom Benzol auf verschiedene Weise ableiten.

1) Der Wasserstoff des Benzols kann durch Phenyl ersetzt werden:

Phenylbenzol $C_6H_5 . C_6H_5$
Diphenylbenzol $C_6H_4(C_6H_5)_2$
Triphenylbenzol $C_6H_3(C_6H_5)_3$

Ferner kennt man solche, die Alkoholradicale als Seitenketten enthalten:

Phenyltoluol $C_6H_5 . C_6H_4 . CH_3$
Methylphenyltoluol . . . $CH_3 . C_6H_4 . C_6H_4 . CH_3$

2) In anderen sind die aromatischen Kerne nicht direct, sondern durch ein Kohlenstoffatom verbunden:

Diphenylmethan $CH_2(C_6H_5)_2$
Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$
Diphenyläthan $CH_3 . CH_2(C_6H_5)_2$
Phenyltolylmethan . . . $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$

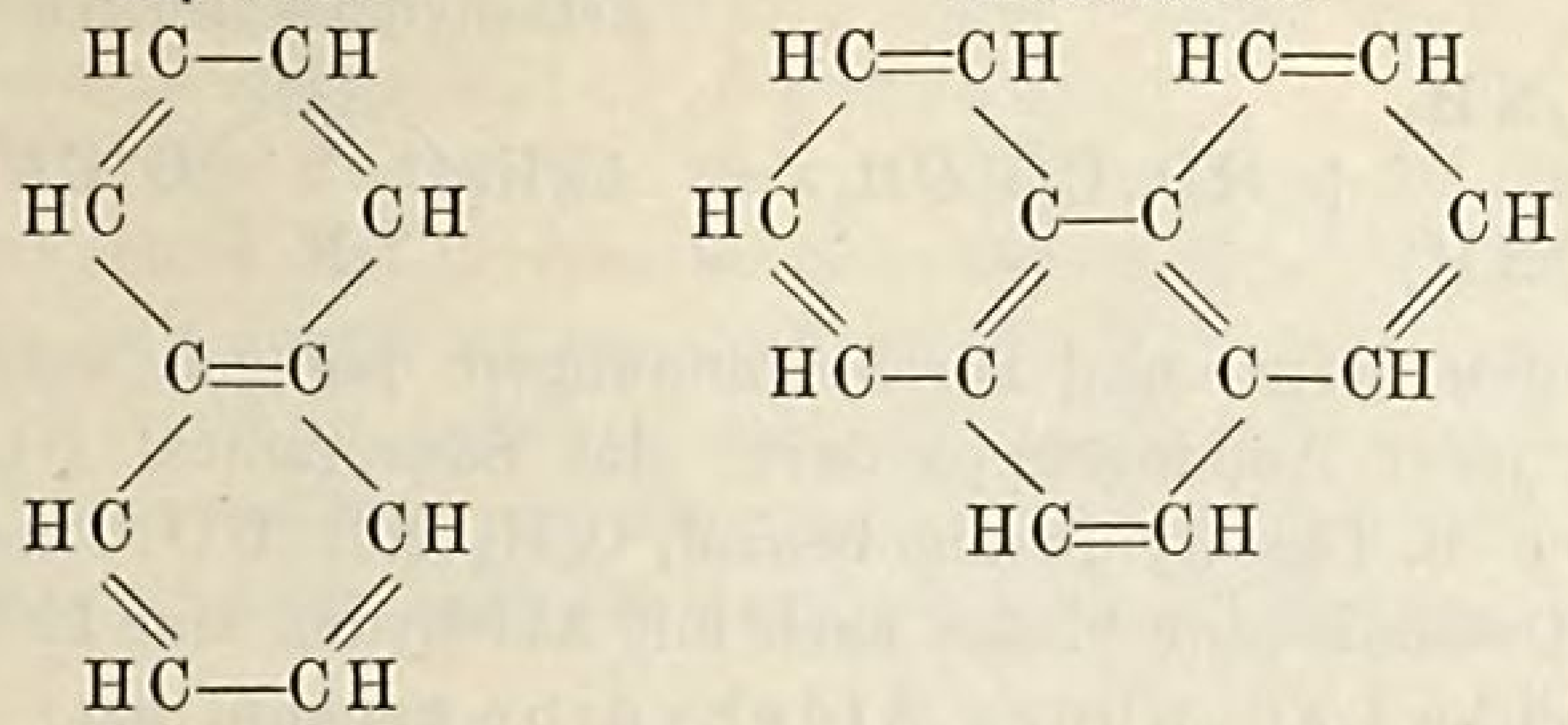
3) Die aromatischen Kerne sind durch zwei Kohlenstoffatome verbunden:

Dibenzyl $C_6H_5 . CH_2—CH_2 . C_6H_5$
Toluylen $C_6H_5 . CH=CH . C_6H_5$
Tolan $C_6H_5 . C\equiv C . C_6H_5$
Tetraphenyläthan $(C_6H_5)_2CH—CH(C_6H_5)_2$

Ferner gehört hierhin das Anthracen, $C_6H_4\Big\langle{CH \atop CH}\Big\rangle C_6H_4$.

4) Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen; es ist genügend, zwei derselben zu erwähnen:

Naphtalin Phenanthren



Ausser diesen giebt es noch viele andere; da sich von allen eine grosse Anzahl von Derivaten ableiten, so ist dieses ein weiterer Beweis für die sehr grosse Anzahl der aromatischen Verbindungen.

Charakteristische Reactionen der Disubstitutionsproducte.

(45) Für die Orthoverbindungen ist charakteristisch, dass sie leicht, unter Abspaltung von Wasser, in sogenannte innere Anhydride übergehen, wie es bei der Salicylsäure und Phtalsäure schon erwähnt wurde. Als ein anderes Beispiel führen wir die Cumarsäure oder Orthoxyzimmtsäure auf, deren Anhydrid, das Cumarin, dem Waldmeister seinen lieblichen Geruch verleiht:

$$C_6H_4\Big\langle{OH \atop CH{=}CH.CO.OH} = C_6H_4\Big\langle{O{-\!-}CO \atop CH{=}CH} + H_2O.$$

Auch die Amidosäuren dieser Reihe zeigen ein ähnliches Verhalten. So geht die Orthamidophenylessigsäure sehr leicht in eine Anhydroverbindung über, welche, da sie zuerst aus Indigo erhalten wurde, den Namen Oxindol erhielt:

$$C_6H_4\Big\langle{NH_2 \atop CH_2.CO.OH} = C_6H_4\Big\langle{NH \atop CH_2}\Big\rangle CO + H_2O.$$

Die Orthoverbindungen mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten unterscheiden sich ferner von den der zwei anderen Reihen dadurch, dass sie beim Erhitzen mit Chromsäurelösung keine einfache Oxydation erleiden, sondern unter Bildung von Kohlendioxid, Essigsäure, Oxalsäure u. s. w. zerstört werden. Verdünnte Salpetersäure oder eine alkalische Lösung

von Kaliumpermanganat dagegen bewirkt gewöhnlich regelrechte Oxydation, wobei die Seitenketten in Carboxyl übergehen.

Wie Ladenburg fand, geben die Orthodiamidoverbindungen beim Erhitzen mit einbasischen organischen Säuren eigenthümliche Condensationsproducte:

Aethenylphenylendiamin

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + HO.CO.CH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 + 2H_2O.$$

Bei den Meta- und Paraverbindungen dagegen wird ein Wasserstoffatom jeder Amidogruppe durch das Säureradical ersetzt und man erhält so z. B. Diacetyldiamidobenzol, $C_6H_4(NH.CO.CH_3)_2$.

Die Orthodiamine bilden auch mit Aldehyden eine Reihe einsäuriger Basen, welche Ladenburg Aldehydine genannt hat:

Benzaldehyd — Phenylbenzaldehydin

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2COH.C_6H_5 = C_6H_4(NCH.C_6H_5)_2 + 2H_2O.$$

Die Diamine der zwei anderen Reihen verhalten sich ähnlich; die entstehenden Verbindungen sind aber so unbeständig, dass es nicht möglich ist Salze darzustellen, da sie sehr leicht unter Aufnahme von Wasser wieder in ihre Componenten zerfallen.

Erhitzt man das Chlorhydrat eines Orthodiamins mit Benzaldehyd auf 100^0 bis 120^0, so entwickelt sich die Hälfte der Salzsäure, während die Salze der zwei anderen Reihen keine Spur geben.

Ferner unterscheiden sich, wie Ladenburg fand, die Orthodiamidoverbindungen von ihren Isomeren durch die Einwirkung von salpetriger Säure, indem nur ein Molecül der Base in Reaction tritt[1]) und unter Wasserabspaltung eine innere Condensation stattfindet. Orthodiamidobenzol geht in Amidoazophenylen oder Azimidobenzol über:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + NO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle NH + 2H_2O.$$

(46) Bei den Metaverbindungen dagegen treten zwei Molecüle in Reaction und es entstehen gelbe oder braune Azofarbstoffe. Aus Metadiamidobenzol entsteht Triamidoazobenzol oder Phenylenbraun:

$$2C_6H_4(NH_2)_2 + NO_2H = C_6H_4(NH_2)N{=}NC_6H_3(NH_2)_2 + 2H_2O.$$

Diese Reaction ist nach Griess so charakteristisch und empfindlich, dass man sie zum Nachweis von Nitriten im Trinkwasser benutzen kann; um sie hervorzurufen, braucht man nur die saure Lösung der Base mit einer Lösung eines Nitrits zu mischen[2]).

Weiter sehr charakteristisch für die Metadiamidobenzole ist, dass sie sich mit Diazosalzen zu Diamidoazoverbindungen vereinigen, unter

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 219, 1524; **17**, 147. [2]) Ibid. **11**, 625.

Bildung gelber oder gelbrother Farbstoffe, welche Chrysoïdine genannt werden.

Auf Paradiamidoverbindungen wirkt salpetrige Säure ganz anders ein; setzt man Kaliumnitrit zu einer Lösung von salzsaurem Paradiphenylamin, so tritt erst nach einiger Zeit die Abscheidung eines braunen Pulvers ein, dessen Menge beim Erwärmen unter starker Gasentwickelung und Bildung von Chinon zunimmt (Ladenburg).

In der Parareihe finden wir viele Verbindungen, die durch Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in Chinon, $C_6H_4O_2$, übergehen, das sich durch seinen stechenden Geruch auszeichnet, sowie dadurch, dass es leicht in gelben Nadeln sublimirt. Man erhält es jedoch nicht nur aus Parasubstitutionsproducten, wie Hydrochinon, Paradiamidobenzol u. s. w., sondern auch Monosubstitutionsproducte, wie Anilin, liefern es.

Ferner eigenthümlich ist der auflockernde Einfluss des Nitroxyls, wenn es sich gegen Halogene in der Ortho- oder Parastellung befindet. Wenn letztere Wasserstoff der aromatischen Gruppe ersetzen, so sind sie gewöhnlich eines Doppeltaustausches nicht fähig; sie werden es aber, wenn Nitroxyl eine der obigen Stellungen einnimmt. Ortho- und Parabromnitrobenzol werden beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in die entsprechenden Nitrophenole übergeführt:

$$C_6H_4(NO_2)Br + KOH = C_6H_4(NO_2)OH + KBr.$$

Erhitzt man die ersteren mit weingeistigem Ammoniak, so entstehen die Nitraniline, welche man auch aus den betreffenden Nitrophenylmethyläthern erhalten kann:

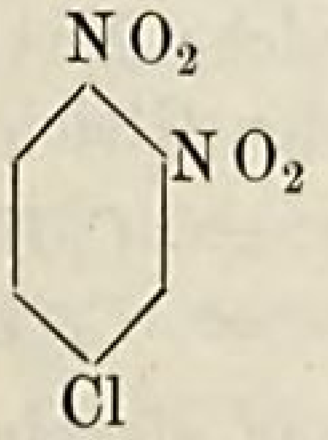
$$C_6H_4(NO_2)OCH_3 + NH_3 = C_6H_4(NO_2)NH_2 + HO.CH_3.$$

In der Metareihe finden diese Reactionen nicht statt [1]).

Die Orthodinitroverbindungen tauschen besonders leicht ein Nitroxyl gegen andere Radicale aus [2]).

Kocht man Orthodinitrobenzol mit Natronlauge, so entsteht Orthonitrophenol, und beim Erhitzen des ersteren mit Ammoniak erhält man Orthonitroanilin neben Ammoniumnitrit.

Kocht man Dinitrochlorbenzol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2$, welches folgende Constitution hat:



mit Natriumsulfitlösung, so erhält man Natriumnitrochlorbenzolsulfonat, $C_6H_3(NO_2)Cl(SO_3Na)$, und Natriumnitrit.

[1]) S. auch Lellmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2719. [2]) Laubenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 761; **11**, 303, 1151; **15**, 597.

Benzolgruppe.

Benzol, C_6H_6.

(47) Wie schon früher erwähnt, wurde bei der Verdichtung des aus Oel dargestellten tragbaren Gases eine Flüssigkeit erhalten, in welcher Faraday 1825 zwei neue Kohlenwasserstoffe fand, von welchen einer später als Butylen erkannt wurde (Bd. III, §. 612). Den zweiten nannte er Doppelt-Kohlenwasserstoff (Bicarburet of Hydrogen), da er die empirische Formel $C_2H (C = 6)$ hat. Indem er seinen Dampf mit Sauerstoff verpuffte, stellte er fest, dass ein Raumtheil auf drei Gewichtstheile Wasserstoff 36 Thle. Kohlenstoff enthält und sein specifisches Gewicht, auf Wasserstoff als Einheit bezogen, daher 39 ist [1]).

Durch Destillation von Benzoësäure, $C_7H_6O_2$, mit gelöschtem Kalk, erhielt Mitscherlich 1834 denselben Kohlenwasserstoff und nannte ihn Benzin. Er nahm an, dass er aus Benzoësäure einfach durch Abspaltung von Kohlendioxid entstehe [2]). Liebig widersprach dem; in einer Anmerkung zu Mitscherlich's Abhandlung sagt er: „Wir haben den Namen Benzin, womit Herr Professor Mitscherlich das brenzliche Oel bezeichnet hat, welches durch trockne Destillation von benzoësaurem Kalk gebildet wird, in Benzol verändert, weil die Endung auf in zu sehr an Strichnin, Chinin u. s. w. erinnert, an Körper, mit denen es nicht die geringste Aehnlichkeit besitzt, und die Endung auf ol die Eigenschaften desselben und seine Entstehung viel schärfer bezeichnet. Am besten wäre es freilich gewesen, wenn diesem Körper der Name geblieben wäre, mit dem es der Entdecker desselben, Faraday, bezeichnet hat, da es mit Benzoësäure und den Benzoylverbindungen in keiner näheren Beziehung steht, als mit Thran oder Steinkohlen, aus denen es ebenfalls erhalten werden kann.“

Fast zu derselben Zeit fand Péligot, dass derselbe Kohlenwasserstoff, neben viel Benzon, $C_{13}H_{10}O$ (Diphenylketon, $CO(C_6H_5)_2$), bei der trocknen Destillation von Calciumbenzoat erhalten wird [3]). Die Verschiedenheit der Resultate, welche Mitscherlich und Péligot erhielten, ergiebt sich aus folgenden Gleichungen:

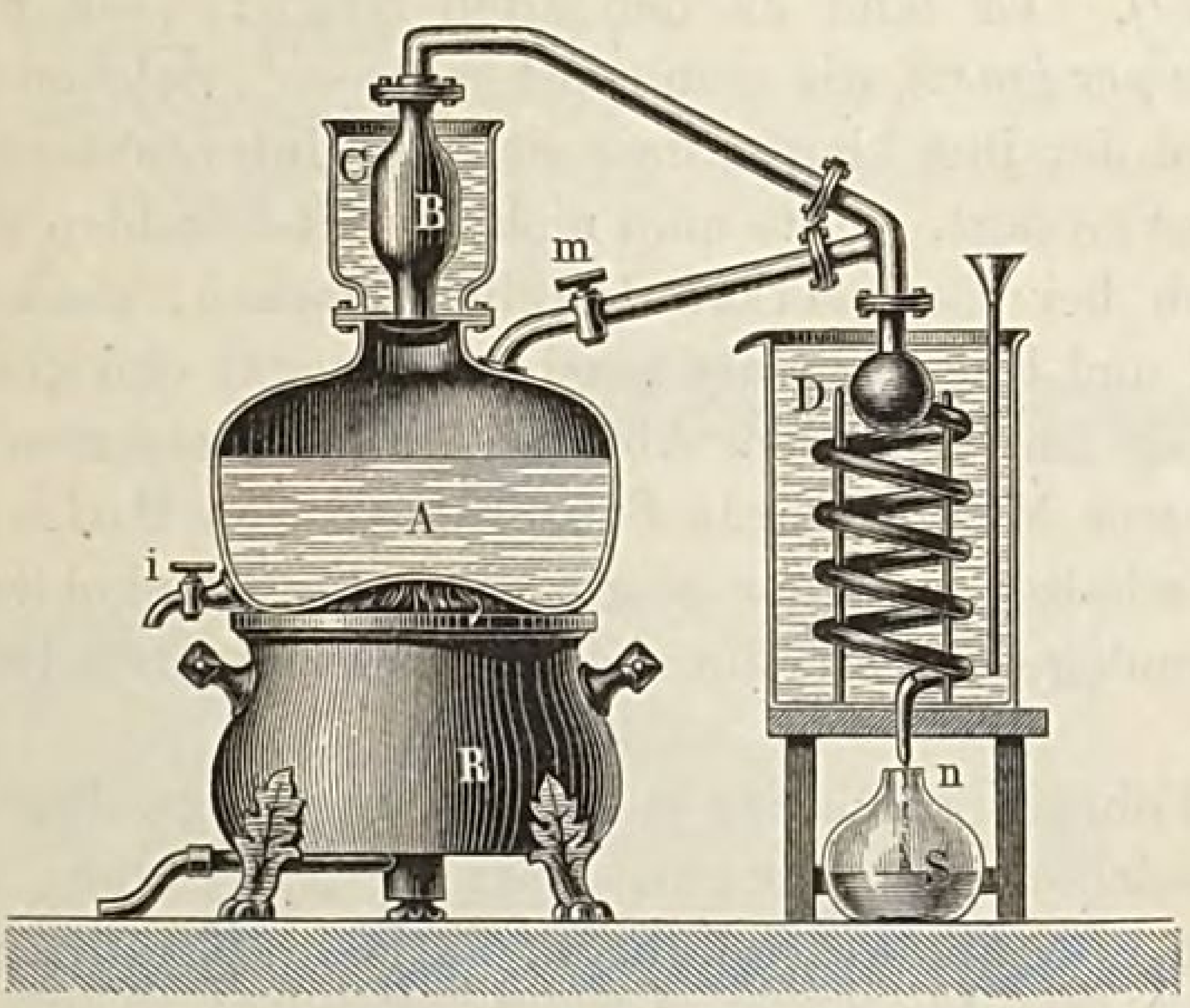
$$C_7H_6O_2 + CaO = C_6H_6 + CaCO_3$$
$$(C_7H_5O_2)_2Ca = C_{13}H_{10}O + CaCO_3.$$

Péligot erhielt Benzol nur als ein Nebenproduct, gerade wie bei der Darstellung von Aceton (Dimethylketon) aus Calciumacetat, sich stets etwas Sumpfgas bildet.

1) Phil. Trans. 1825, 440; Pogg. Ann. 3, 306. 2) Ann. Pharm. 9, 43. 3) Ann. Chim. Phys. (3) 56, 59.

Woher Liebig wusste, dass Benzol durch trockne Destillation der Steinkohlen erhalten werden kann, ist nicht bekannt, da sein Schüler Hofmann, welcher 1845 es aus Steinkohlentheer darstellte, sagt: „Man findet vielfach in Abhandlungen und Lehrbüchern angegeben, dass das Steinkohlentheeröl Benzol enthalte, allein es ist mir keine Untersuchung bekannt geworden, welche sich direct mit dieser Frage beschäftigt hätte[1]". Hierzu ist zu bemerken, dass schon etwa 1834, oder zur Zeit, wo Mitscherlich Benzol in Nitrobenzol überführte, in der Nähe von Manchester die Destillation des Steinkohlentheers im Grossen betrieben wurde. Die dabei erhaltene Naphta benutzte man, um das zurückbleibende Pech aufzulösen, und erhielt so einen schwarzen Firniss. Man versuchte auch sie statt Holztheernaphta zu verwenden, welche in den Hutfabriken in Gorton bei Manchester zur Darstellung von Lacken benutzt wurde, doch

Fig. 1.



ohne Erfolg, da die unreine Naphta beim Verdunsten einen so unerträglichen Geruch verbreitete, dass es die Arbeiter nicht aushalten konnten. Es war auch schon, etwa um 1838, bekannt, dass Holznaphta Sauerstoff enthält, die aus Steinkohlentheer erhaltene aber nicht, weshalb John Dale versuchte, letztere durch Oxydation in erstere, oder eine derselben ähnliche Substanz zu verwandeln. Durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpeter erhielt er eine dem Bittermandelöl ähnlich riechende Flüssigkeit, die er nicht weiter untersuchte[2]. Dieses that John Leigh, welcher 1842 der chemischen Section der britischen Naturforschergesellschaft grössere Mengen von Benzol, Nitrobenzol und Dinitrobenzol vorzeigte. Seine Mittheilung wurde aber in den Berichten so entstellt veröffentlicht, dass Niemand ahnen konnte, welche Körper er in den Händen hatte[3].

[1]) Ann. Chem. Pharm. 55, 200. [2]) Privatmittheilung. [3]) Privatmittheilung. Siehe auch Moniteur scient. 1865, 446.

(48) Der Steinkohlentheer wird bekanntlich, neben Ammoniakwasser, bei der Fabrikation des Leuchtgases gewonnen. Dieselben Producte entstehen auch bei der Vercokung von Steinkohlen, welche man jetzt gewöhnlich in Oefen vornimmt, die mit Condensatoren verbunden sind, in denen sich das wässerige Destillat und der Theer verdichten. Ja schon vor der Einführung der Gasbeleuchtung versuchte man die letzteren Producte zu verwerthen. Gensanne beschreibt Cokeöfen, welche vor 1767 in den Eisenwerken von Sulzbach bei Saarbrücken in Betrieb waren und eine Vorrichtung hatten, um die flüchtigen Producte (*les huiles et bitumen*) aufzufangen. Das so erhaltene Oel gleiche destillirtem Petroleum, rieche stark nach Bitumen und brenne mit russender Flamme; die Bergleute und Bauern benutzten es für ihre Lampen.

Diese Oefen sind wohl dieselben, welche Goethe in der Nähe des brennenden Berges bei Dutweiler sah; denn dieser Ort liegt in der Nähe von Sulzbach [1]). Er fand da den alten Stauf, „ein Kohlenphilosoph — *philosophus per ignem*, wie man sonst sagte —", welchen er so graphisch beschreibt und der ihm klagte, dass sich das Unternehmen nicht bezahle; denn wie Goethe sagt, wollte man nicht nur Steinkohlen abschwefeln und zum Gebrauch bei Eisenwerken tauglich machen, sondern zu gleicher Zeit auch Oel und Harz zu Gute machen, ja sogar den Russ nicht missen, und so unterlag den vielfachen Absichten alles zusammen [2]).

In grösserer Menge wurde Benzol 1848 von Hofmann's Schüler Mansfield erhalten, welcher zeigte, dass die Steinkohlennaphta ausser ihm noch Homologe enthält, die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen [3]).

Am 17. Februar 1856 war er damit beschäftigt, diese Kohlenwasserstoffe, von welchen er voraussah, dass sie Anwendung in der Technik finden würden, für die Ausstellung in Paris darzustellen, als der Inhalt seines Destillationsapparates, welcher in Fig. 1 (a. v. S.) dargestellt ist, überkochte und Feuer fing, was ihm solche Brandwunden beibrachte, dass er nach einigen Tagen starb [4]).

Benzol findet sich auch in den Destillationsproducten des Holzes und vieler anderer organischer Körper. Es entsteht ferner, wenn man die Dämpfe seiner Homologen und anderer aromatischer Verbindungen durch rothglühende Röhren leitet. Aber auch die einfachsten Verbindungen der Fettgruppe, wie Sumpfgas, Weingeist, Essigsäure, liefern unter diesen Umständen etwas Benzol, nebst verschiedenen anderen Körpern [5]).

Von besonderer Wichtigkeit ist seine Synthese aus Acetylen, C_2H_2, welche Berthelot entdeckt hat (§. 4). Erhitzt man dieses Gas län-

[1]) Privatmittheilung von Dr. Gurlt an Watson Smith. Der Titel von Gensanne's Buch ist „Traité de la fonte des Mines par le feu du Charbon de Terre", 2 vol. Paris 1770 et 1776. [2]) Wahrheit und Dichtung; sämmtliche Werke, 1858, **17**, 380. [3]) Quart. Journ. Chem. Soc. **1**, 244. [4]) Ibid. **8**, 110. [5]) Berthelot, Jahresber. 1851, 437, 504; 1868, 333.

gere Zeit auf eine Temperatur, bei der Glas zu erweichen anfängt, so verwandelt es sich in ein Gemisch von Polymeren, unter welchen Benzol in reichlicher Menge auftritt [1]).

Marignac zeigte, dass es auch durch Destillation von Phtalsäure, $C_8H_6O_4$, mit Aetzkalk erhalten wird [2]), welche Reaction ganz analog der seiner Bildung aus Benzoësäure ist:

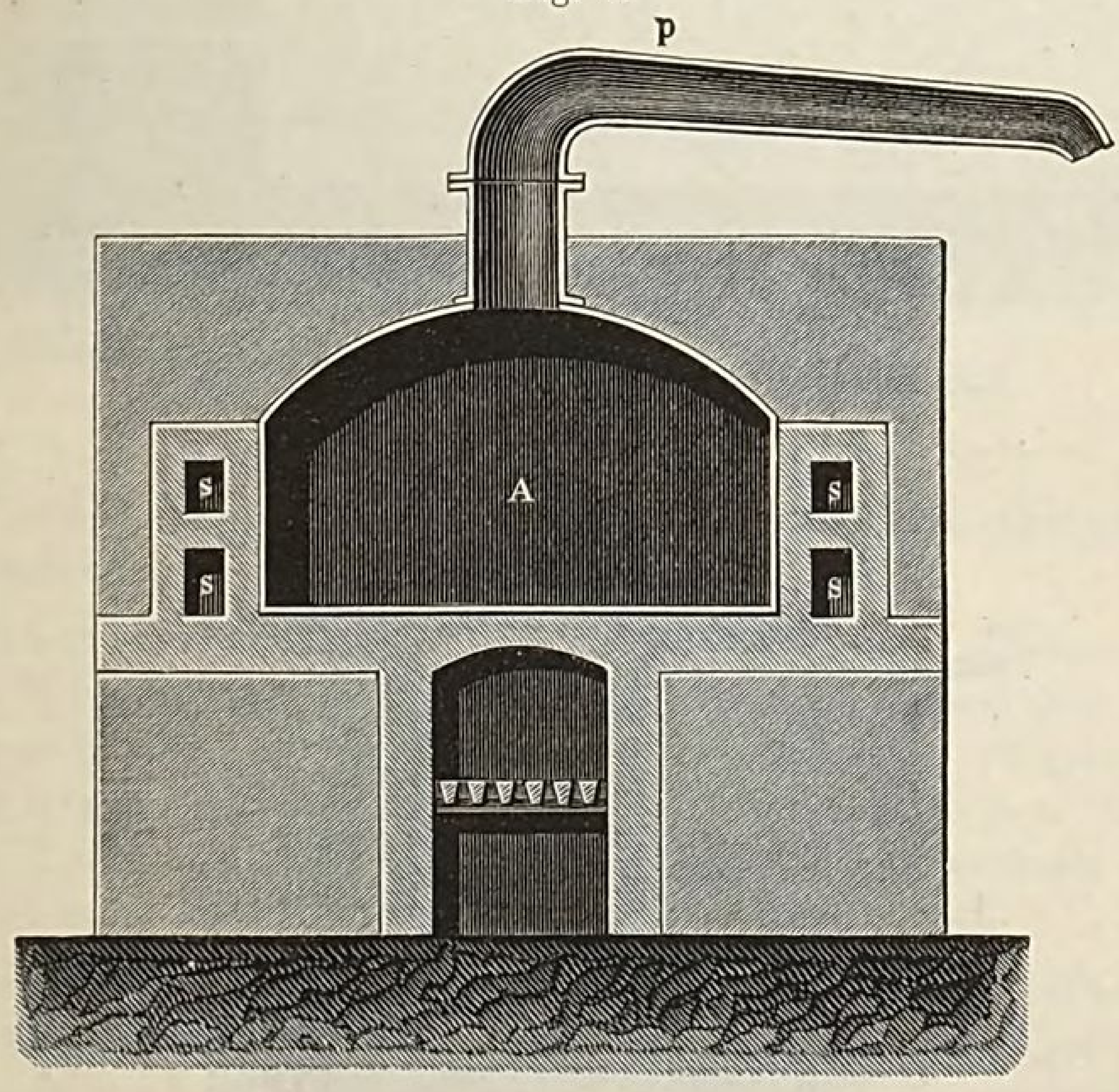
$$C_6H_5.CO_2H = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2CO_2.$$

Seitdem hat man gefunden, dass alle Benzolcarbonsäuren, oder Säuren, welche sich von Benzol dadurch ableiten, dass Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt ist, auf diese Weise in Benzol übergeführt werden (§. 6).

Es kommt auch, nebst seinen Homologen, in kleiner Menge im Steinöl von Burmah (Rangoon-tar) [3]), von Galizien [4]), von Canada und Pennsylvanien (Schorlemmer) vor.

Benzol findet Anwendung in der Industrie, namentlich zur Darstellung von Anilin. Um es zu gewinnen, wird Steinkohlentheer in grossen

Fig. 2.



Retorten, welche jetzt aus Schmiedeisen hergestellt werden, der Destillation unterworfen. In Frankreich und Deutschland wendet man liegende Theerblasen an, deren Einrichtung Fig. 2 und Fig. 3 (a. f. S.) zeigen,

[1]) Berthelot, Jahresber. 1870, 1. [2]) Ann. Chem. Pharm. **42**, 217. [3]) Warren de la Rue u. H. Müller, Jahresber. 1856, 606. [4]) Freund, Ann. Chem. Pharm. **115**, 19.

während man in England stehende Retorten benutzt (Fig. 4 und Fig. 5). Die Dämpfe werden entweder in Kühlschlangen aus Blei oder Kupfer ver-

Fig. 3.

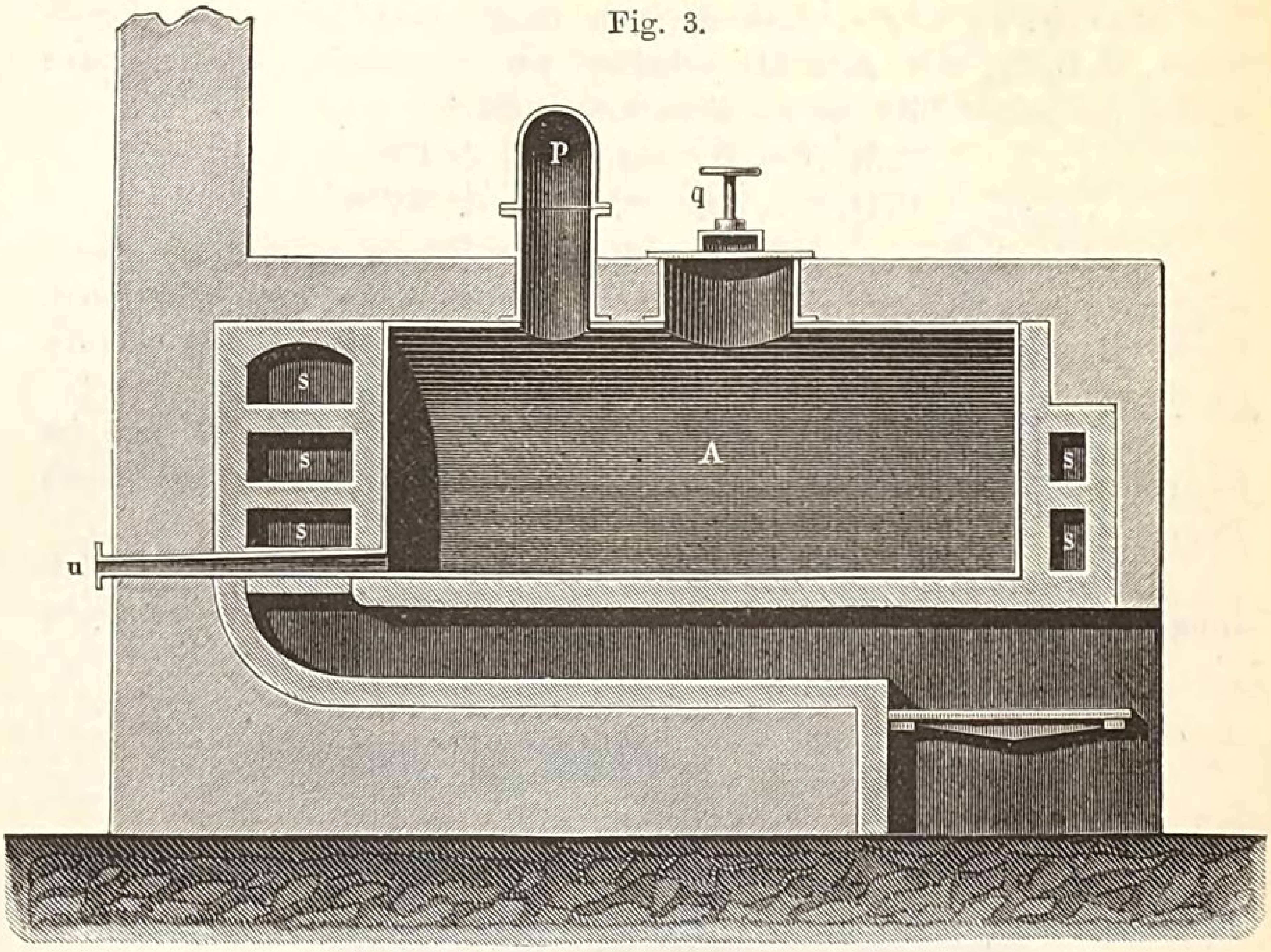
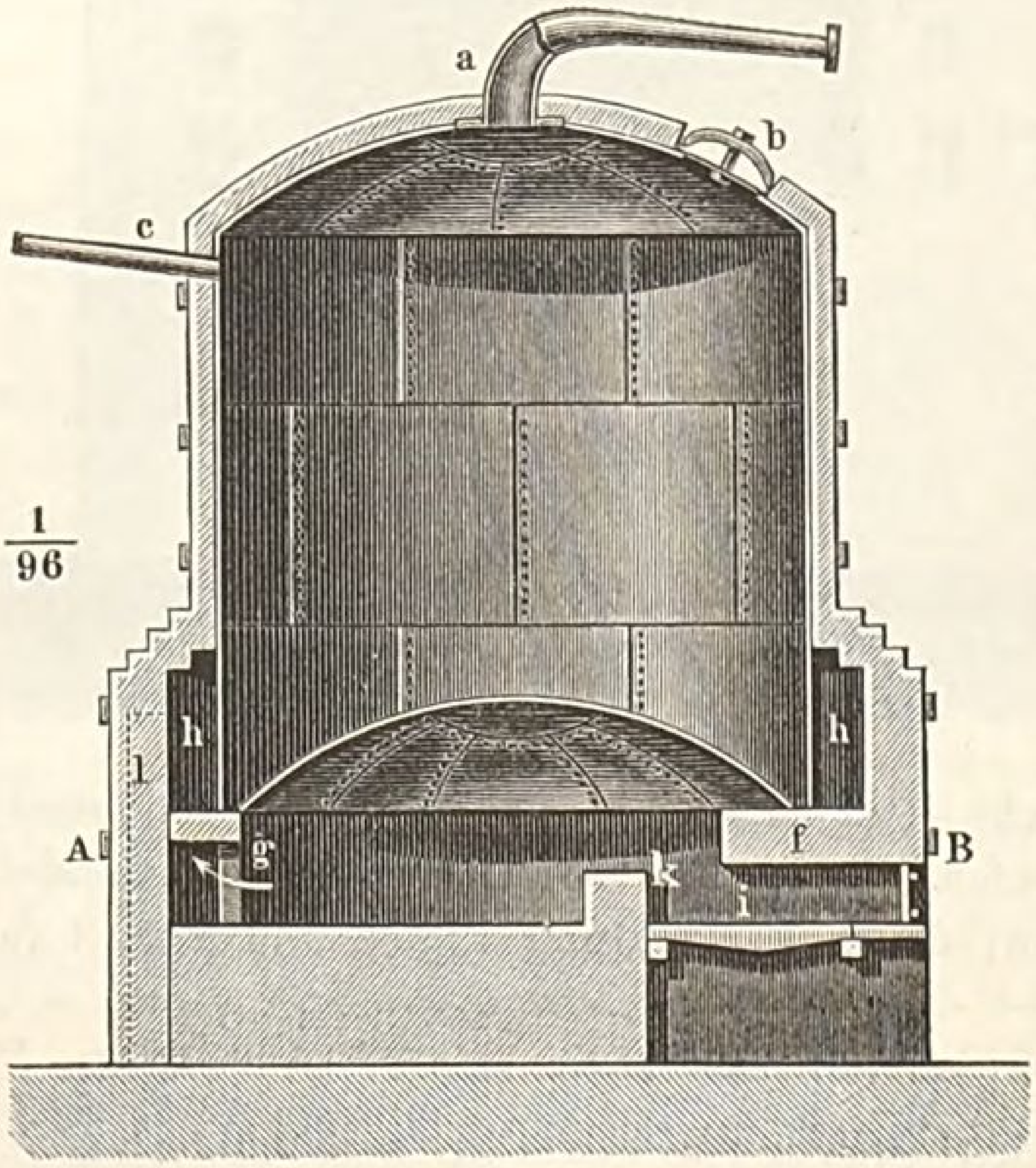


Fig. 4.



dichtet, oder in einem System von eisernen Röhren, deren Anordnung Fig. 6 zeigt.

Fig. 5.

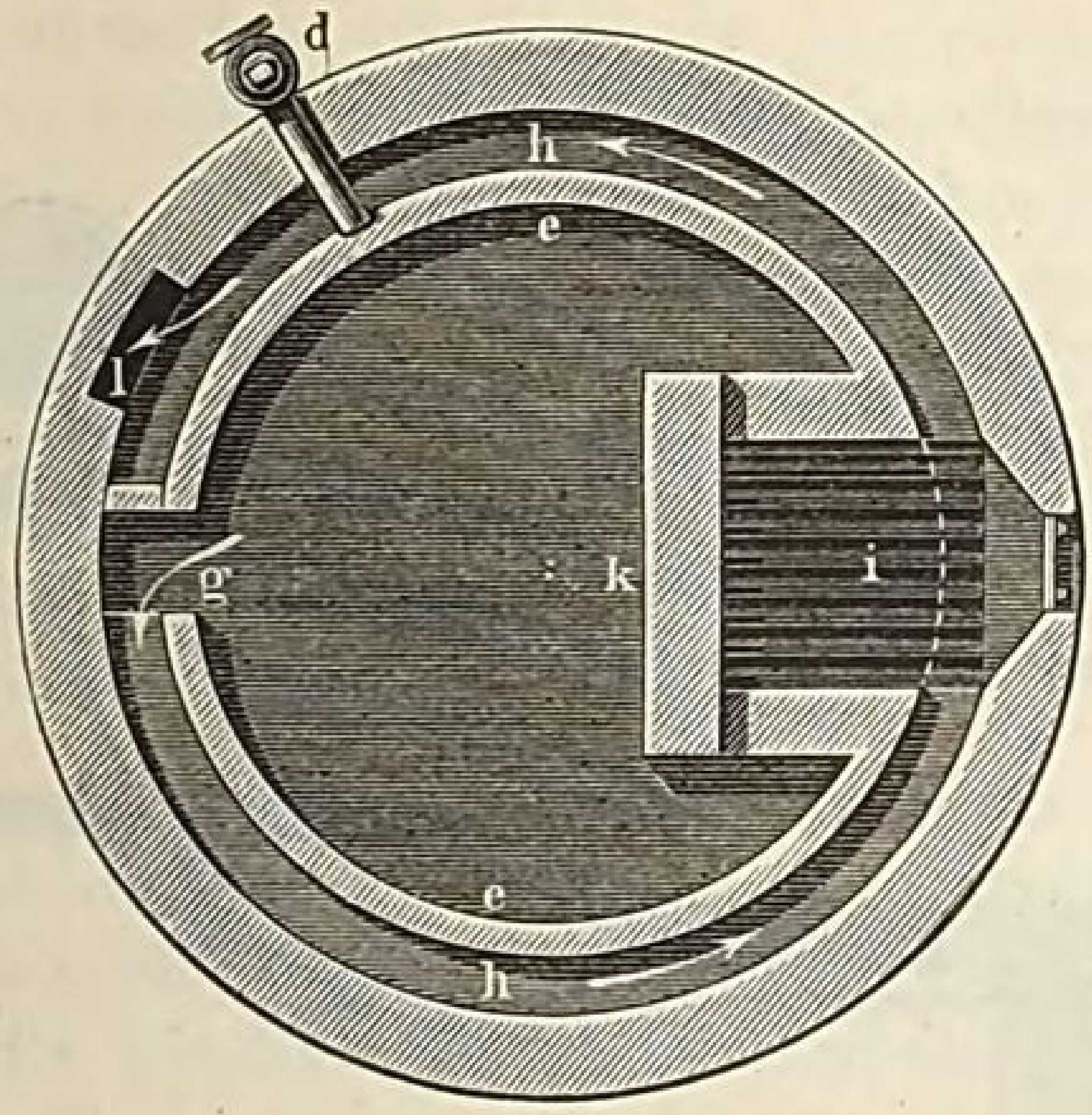
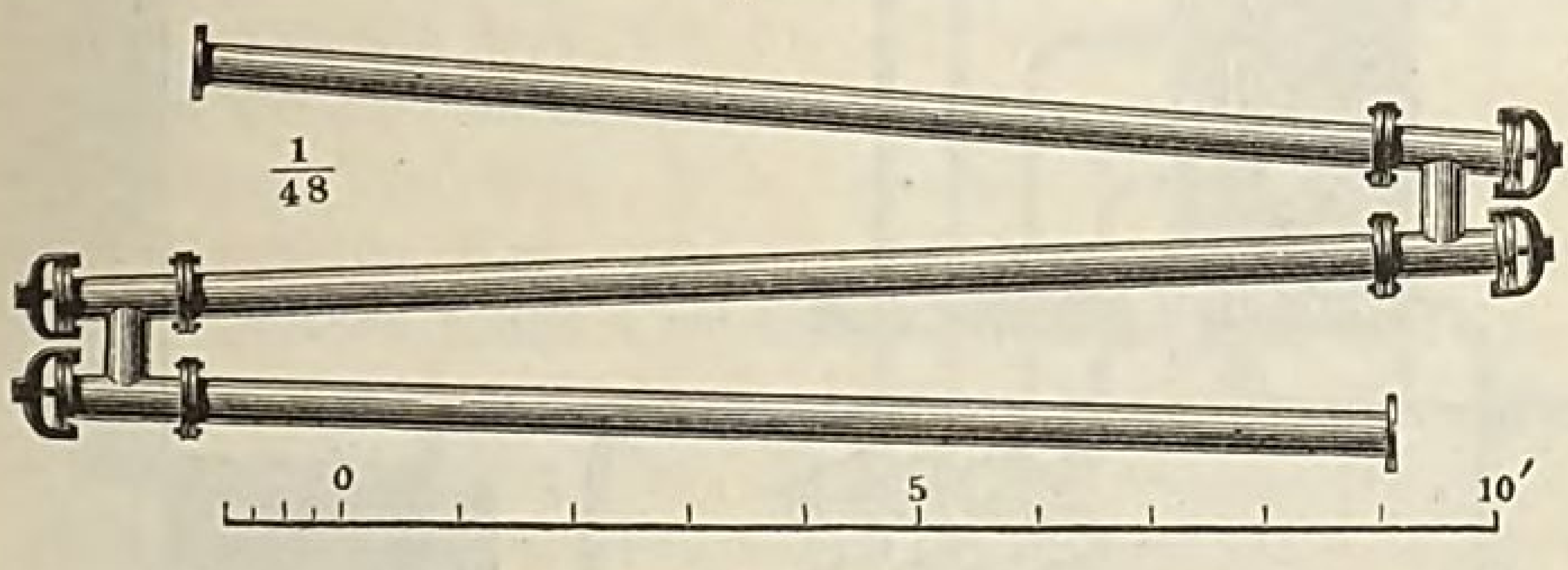


Fig. 6.



Man erhält zunächst folgende Producte, wobei anfangs brennbare Gase entweichen.

Vorlauf (*first runnings*) bildet 2 bis 4 Proc. des Theers und besteht aus Schwefelkohlenstoff, Paraffinen, Olefinen, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen, Acetonitril, Aethylalkohol u. s. w. Zugleich geht Ammoniakwasser über, weshalb sich das Destillat in zwei Schichten sondert. Wenn man mit Thermometern arbeitet, so wechselt man die Vorlage bei etwa 110°.

Leichtes Oel (*light oil or crude naphta*). Sobald alles Wasser entfernt ist, hört das eigenthümliche Geräusch in den Retorten auf, und es destillirt nun das leichte Oel, welches auf Wasser schwimmt, etwa 7 bis 8 Proc. der Gesammtmenge des Theeres betragend, wobei die Temperatur auf 210° steigt. In anderen Fabriken fängt man als leichtes Oel das, was unter 170° siedet, auf, und nennt den Theil, welcher zwischen dieser Temperatur und 230° destillirt, mittleres Oel.

Schweres Oel (*heavy or dead oil*) destillirt zwischen etwa 210° bis 400° über, und sinkt in Wasser unter. Häufig fängt man es in zwei

Antheilen auf und nennt den, welcher unter 270⁰ übergeht, Kreosotöl, und den höher siedenden Anthracenöl. Ueber die weitere Ver-

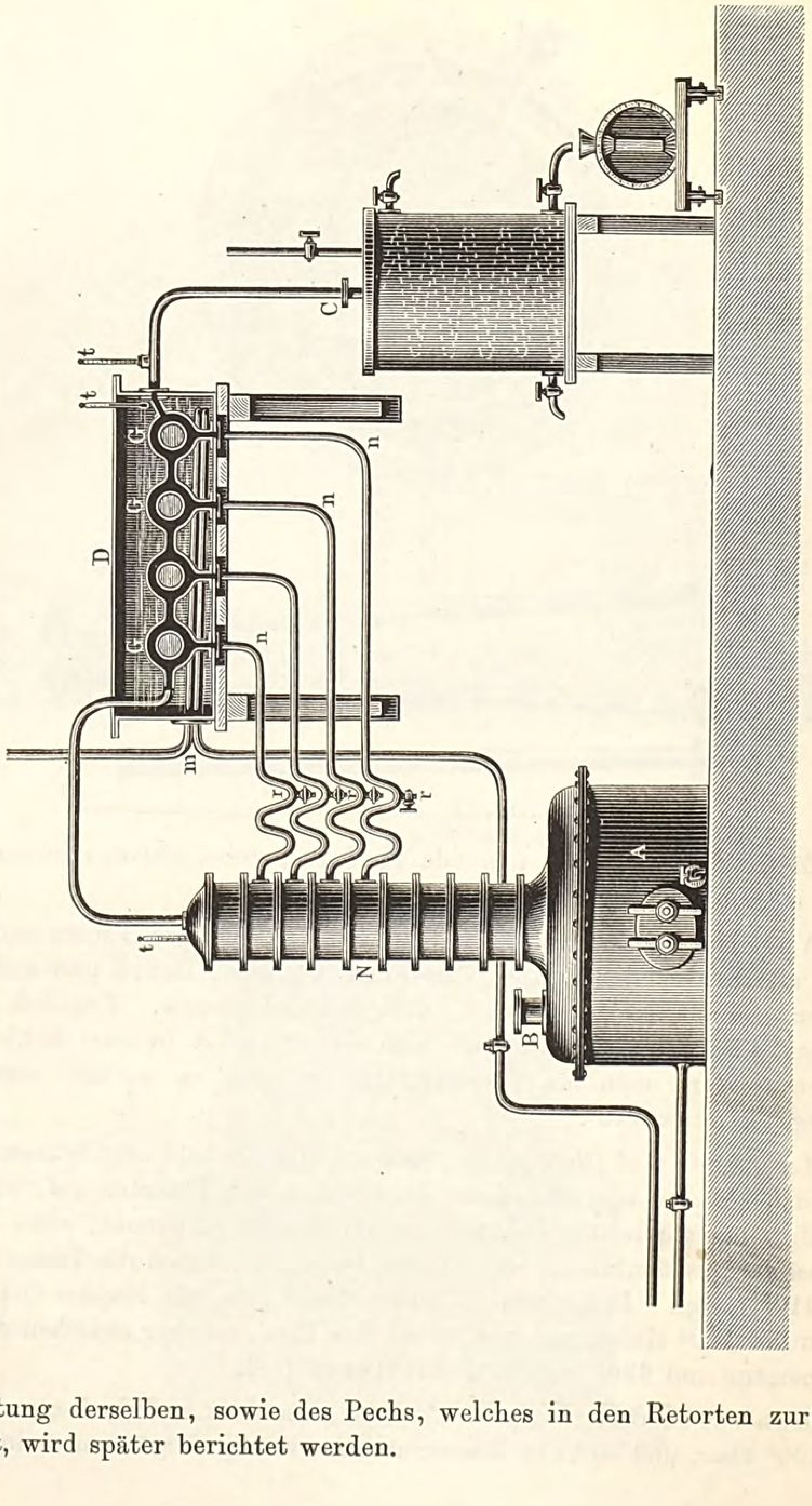


Fig. 7.

arbeitung derselben, sowie des Pechs, welches in den Retorten zurückbleibt, wird später berichtet werden.

(49) Aus dem Vorlauf gewinnt man das Benzol, gemischt mit anderen Kohlenwasserstoffen, durch fractionirte Destillation. Die Hauptquelle ist aber das leichte Oel. Dasselbe enthält kleine Mengen von Paraffinen und Olefinen, Benzol und Homologe, Phenol, Kresole, Naphtalin und Basen. Man rectificirt es zunächst ein oder mehrere Male in den Leichtölblasen, welche die Gestalt der Theerblasen haben, aber gewöhnlich kleiner sind, und verarbeitet den zwischen 80° bis 150° siedenden Antheil, sowie den über 80° siedenden Theil des Vorlaufs und das, was bei der Rectification des Kreosotöls unter 150° übergeht, auf Benzol und seine Homologe. Die ersten Antheile der Rectification des leichten Oels werden auch manchmal gesondert aufgefangen und als rohe Naphta in den Handel gebracht. Dieselbe benutzt man zum Carburiren von Leuchtgas und als Lösungsmittel.

Das rectificirte leichte Oel wird zunächst, um Basen und Olefine und andere Kohlenwasserstoffe zu entfernen, mit 5 Proc. concentrirter Schwefelsäure behandelt, dann mit Wasser gewaschen, worauf man es mit einer Rührwelle mit Natronlauge durcharbeitet, welche Phenol und Homologe löst.

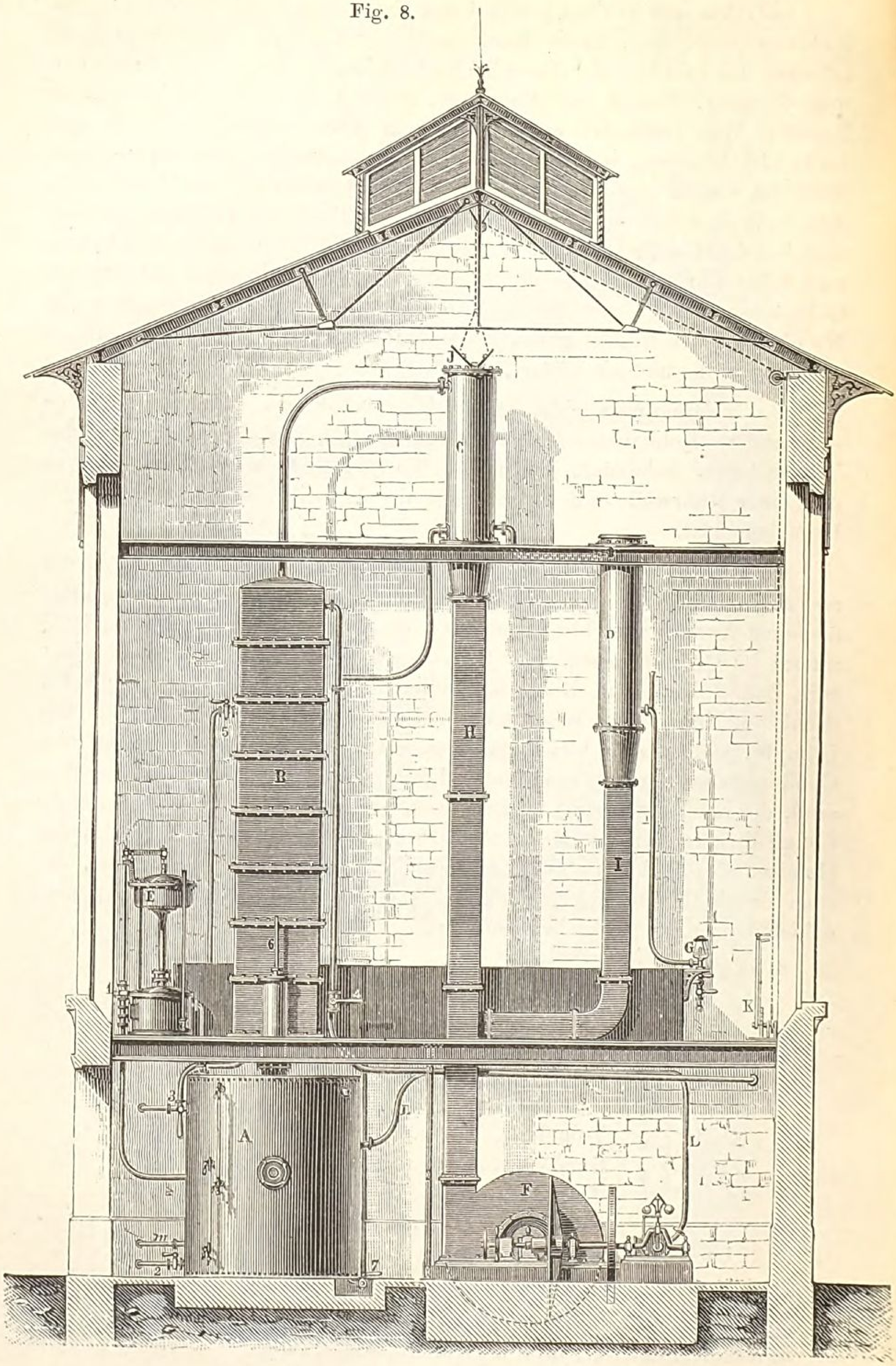
E. Kopp machte 1860 den Vorschlag, sich zur Fractionirung der so erhaltenen neutralen Oele der bei der Rectification des Weingeistes üblichen Apparate zu benutzen, was Coupier in Poissy bei Paris 1863 zuerst im Grossen ausführte. Sein Apparat (Fig. 7) besteht aus einer mit Dampf heizbaren Blase und einer Colonne, die als Dephlegmator dient und in welcher schon eine theilweise Scheidung stattfindet. Die Dämpfe, welche sich hier nicht verdichten, treten in eine Reihe von Condensatoren, welche von einer Lösung von Calciumchlorid umgeben sind, die man, um Benzol zu gewinnen, auf 80° erhitzt. Wenn dasselbe abdestillirt ist, erhitzt man auf 110°, wobei Toluol übergeht. Um das Gemisch der Xylole zu erhalten, wendet man ein Paraffinbad an, das man durch Dampf unter Druck auf 140° erhitzt. Mit diesem Apparat erhielt Coupier folgende Resultate:

100 Liter leichtes Oel von 80° bis 150° Siedepunkt gaben

			Siedepunkt		
6	Liter	unreines Benzol	62°	bis	80°
44	„	Benzol	80	„	82
6	„	Gemisch	82	„	110
17	„	Toluol	110	„	112
5	„	Gemisch	112	„	137
9	„	Xylole	137	„	140
5	„	Gemisch	140	„	148
8 bis 9	„	Trimethylbenzole . . .	148	„	150 [1]).

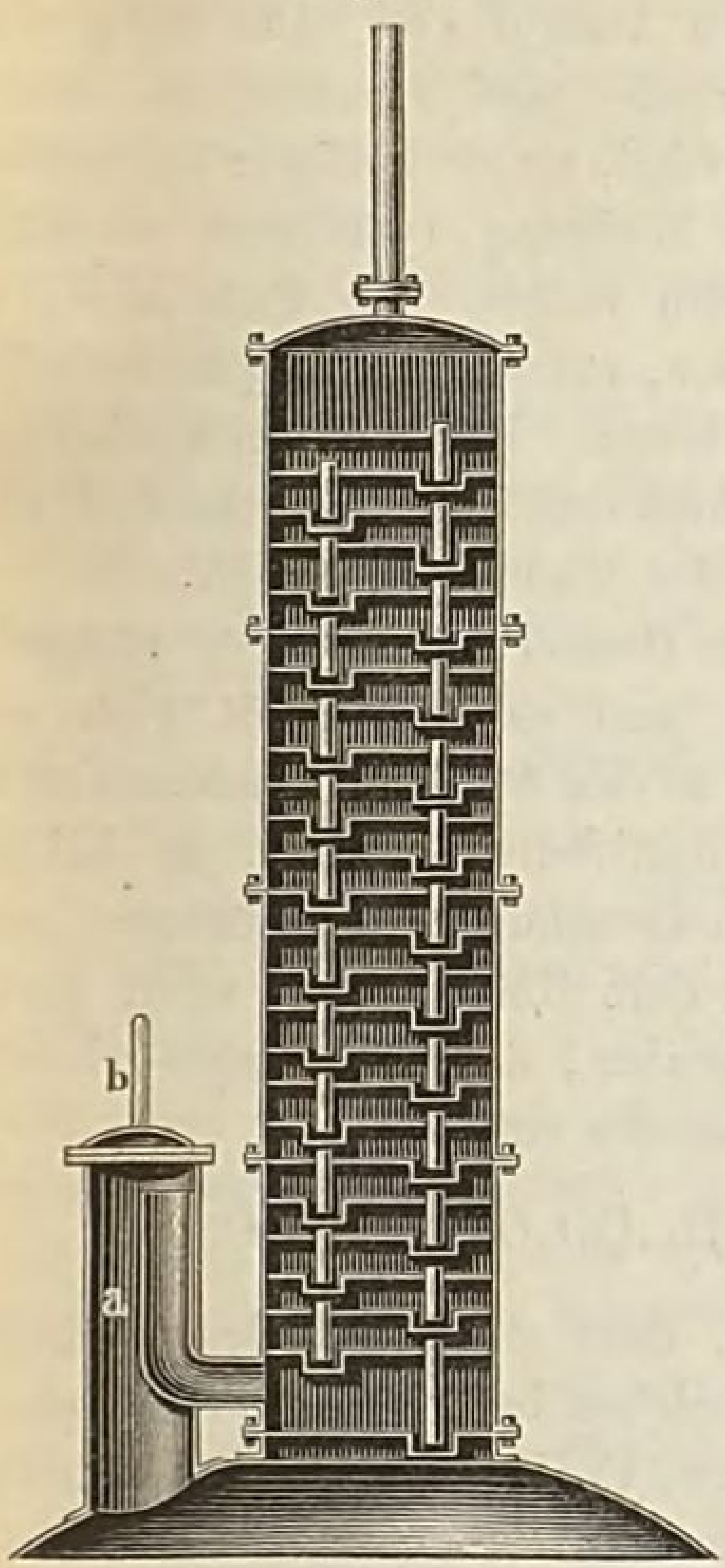
[1]) Diese sieden aber bei 163° bis 166°.

Fig. 8.



In grösseren Fabriken benutzt man zur Trennung der Kohlenwasserstoffe die grossen, kupfernen Colonnenapparate, welche in der Weingeistfabrikation bei grösserem Betriebe allgemein üblich sind. Ein solcher von Savalle fils in Paris verfertigter ist in Fig. 8 dargestellt, und die Einrichtung der Colonne zeigt Fig. 9. Die Verdichtung der Dämpfe geschieht durch einen Luftstrom, dessen Stärke regulirt werden kann.

Fig. 9.



Das bei 80° bis 82° siedende Benzol ist genügend rein zur Darstellung von reinem Anilin. Es enthält aber stets kleine Mengen von Paraffinen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Um es ganz rein zu erhalten, benutzt man Mansfield's Verfahren, indem man es in einer Kältemischung gefrieren lässt, wobei die Beimischungen flüssig bleiben und vermittelst Luftdruck abfiltrirt werden. Einen einfachen Apparat für diese Reinigung hat Hofmann beschrieben [1]).

Während chemisch reines Benzol, wie das aus Benzoësäure erhaltene, concentrirte Schwefelsäure nicht bräunt, thut dieses selbst das durch Krystallisation gereinigte, welches aus Theer gewonnen wird. Letzteres zeigt noch eine andere, sehr charakteristische Reaction. Löst man ein Körnchen Isatin, $C_8H_5NO_2$, in concentrirter Schwefelsäure und schüttelt das Benzol damit, so färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit prachtvoll blau. Schüttelt man aber das Benzol wiederholt mit Schwefelsäure, bis diese nicht mehr gebräunt wird, so zeigt es ebensowenig, wie das aus Benzoësäure erhaltene Benzol, die Isatinreaction. Der Körper, welcher dieselbe verursacht, ist Thiophen, C_4H_4S, eine Flüssigkeit, welche in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften die auffallendste Aehnlichkeit mit Benzol hat [2]). Dieselbe, welche sich der Furfurgruppe anschliesst, wird, nebst ihren Derivaten, später beschrieben werden.

(50) Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich riecht, bei 80·5° siedet und in der Kälte zu rhombischen Krystallen erstarrt, die bei 4·5° schmelzen. Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender und stark russender

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 162. [2]) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1465, 2172, 2968.

Flamme. Wie andere Kohlenwasserstoffe ist es in Wasser kaum löslich, löst sich aber in Weingeist, Aether, Chloroform u. s. w. Andererseits ist es ein vortreffliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, Fette, Harze, verschiedene Alkaloide und viele andere organische Verbindungen. Sein specifisches Gewicht ist bei 0⁰ 0·900, und bei 15⁰ 0·885.

Wird Benzol innerlich genommen, so erscheint es im Harn als Salze der Phenylschwefelsäure. Athmet man den Dampf von etwa 10 g ein, so entstehen Schwindel, Ohrensausen, Brech- und Hustenreiz, sowie Schläfrigkeit. Bei Gaben von 40 bis 50 g erfolgt, unter heftiger Schweisssecretion, eine dem Chloroform ähnliche Wirkung, während dieselbe Menge Katzen unter epileptischen Krämpfen tödtet. In Fabriken, in welchen Zeuge durch Benzol entfettet werden, rufen die Dämpfe bei den Arbeitern den Zustand der Trunkenheit hervor. Dabei klagen die Arbeiter über Ameisenkriechen und Trockenheit der Haut, was nach Perrin von der Auflösung des Fettüberzuges der Haut herrührt [1]).

Lässt man den Inductionsfunken durch Benzol schlagen, so entsteht ein fester, löslicher Körper neben Kohle und es entwickelt sich ein Gemisch von 42 bis 43 Proc. Acetylen und 57 bis 58 Proc. Wasserstoff [2]).

Oxydirt man Benzol mit Braunstein und Schwefelsäure, so bilden sich verschiedene Producte, worunter Ameisensäure, Benzoësäure und Phtalsäure [3]). Setzt man Ameisensäure zu dem Gemenge, so wird mehr Benzoësäure gebildet, weshalb Carius annahm, dass sie durch gleichzeitige Oxydation von Benzol und Ameisensäure entstehe:

$$C_6H_6 + CHO.OH + O = C_6H_5.CO.OH + H_2O.$$

Es erscheint jedoch wahrscheinlicher, dass ein Theil des Benzols zu Diphenyl, $C_6H_5.C_6H_5$, oxydirt wird, welches bei weiterer Oxydation Benzoësäure liefert, während die Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, aus zuerst gebildetem Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$, entsteht.

Benzol wird auch durch eine glühende Platinspirale in Gegenwart von Luft zu Benzaldehyd und Benzoësäure oxydirt [4]).

Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Benzol erhielt Carius eine eigenthümliche Säure, welche er als ein Chlorsubstitutionsproduct einer mit der Aepfelsäure homologen Säure ansah und deshalb Trichlorphenomalsäure, $C_6H_7Cl_3O_5$, nannte. Sie soll sich nach folgender Gleichung bilden:

$$C_6H_6 + 3\,ClO_2H = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O.$$

Neben derselben erhielt er Chlorbenzol, Oxalsäure, gechlorte Hydrochinone und Chinone, worunter namentlich Dichlorchinon, $C_6H_2Cl_2O_2$ und andere Körper.

[1]) Grandhomme, Die Farbwerke von Meister, Lucius und Brüning in sanitärer und socialer Beziehung. [2]) Destrem, Compt. rend. **99**, 138. [3]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 50. [4]) Coquill, Compt. rend. **80**, 1089.

Beim Erwärmen der Trichlorphenomalsäure mit Barytwasser entstand die mit der Aconitsäure isomere Phenakonsäure, $C_6H_6O_6$:

$$C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O = C_6H_6O_6 + 3HCl.$$

Als er dieselbe mit Jodwasserstoffsäure erhitzte, ging sie vollständig in Bernsteinsäure über, während sich bei der Einwirkung von Brom zwei isomere Dibrombernsteinsäuren bildeten, welche, wie auch die Bernsteinsäure, aus der Phenakonsäure durch „polymere Umlagerungen" entstehen müssen. Aus dem Gemisch der zwei Dibrombernsteinsäuren erhielt Carius beim Erwärmen mit Barytwasser Traubensäure und Brommaleïnsäure.

Einige Zeit nachher erschien eine kurze Notiz von Carius, worin er, gestützt auf einige Versuche über saure Kalisalze der Fumarsäure, die bestimmte Erklärung abgab: „es sei hiermit nachgewiesen, dass die Phenakonsäure identisch ist mit Fumarsäure".

Die Phenakonsäure verschwand jetzt aus der Literatur; die Trichlorphenomalsäure aber blieb ein mysteriöser Körper, und ihr Zerfallen in Salzsäure und Fumarsäure blieb unerklärt.

Krafft unterwarf 1877 die Angaben von Carius einer Revision und fand in dem Reactionsproduct grössere Mengen von Trichlorchinon, $C_6HCl_3O_2$, und Trichlorhydrochinon, $C_6H_3Cl_3O_2$; er kam zu dem Schlusse, letzteres sei identisch mit Trichlorphenomalsäure. Seitdem verschwand auch letztere aus der Literatur, wobei ganz übersehen wurde, dass Krafft im Grunde genommen nur bewiesen hatte, dass sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumchlorat auf Benzol nicht nur Dichlorchinon, sondern auch Trichlorchinon und Trichlorhydrochinon in greifbarer Menge bilden. Die Identität von Carius' Säure mit letzterer Verbindung hatte er in keiner Weise erwiesen, und den einzig entscheidenden Versuch, die vermeintliche Trichlorphenomalsäure in Fumarsäure überzuführen, stellte er nicht an.

Die Untersuchung der Trichlorphenomalsäure wurde dann von Kekulé und Strecker wieder aufgenommen. In der Einleitung zu ihrer Arbeit sagen sie: „Wenn wir die Resultate unserer kritischen Studien kurz zusammenfassen wollen, so können wir sagen: die reinste Komödie der Irrthümer. Die Trichlorphenomalsäure entsteht nicht nach der von Carius gegebenen Bildungsgleichung und hat auch nicht die von Carius ihr zugeschriebene Formel; sie ist aber noch weniger, wie Krafft behauptet, identisch mit Trichlorhydrochinon. Sie spaltet bei der Einwirkung von Alkalien nicht Chlorwasserstoff ab und liefert dabei auch keine Fumarsäure; aber nichtsdestoweniger ist die Phenakonsäure von Carius identisch mit Fumarsäure."

Wie schon erwähnt (§. 42), erwies sich die Trichlorphenomalsäure als β-Trichloracetylacrylsäure, $C_5H_3Cl_3O_3$, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist und in kleinen, glänzenden Blättchen krystallisirt, welche angenehm riechen und bei 131° bis

132° schmelzen. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt sie in Chloroform und Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$, und mit Brom verbindet sie sich zu Trichloracetyldibrompropionsäure, $C_5H_3Cl_3Br_2O_3$, die beim Erhitzen mit Kalkwasser sich in Chloroform und inactive Weinsäure spaltet.

Die Angaben von Carius finden nun eine einfache Erklärung; bei seinen ersten Versuchen hatte sich ein Theil der Maleïnsäure in Fumarsäure umgesetzt; durch Einwirkung von Brom auf ein solches Gemisch erhielt er daher Dibrombernsteinsäure neben Isodibrombernsteinsäure, und die erstere lieferte inactive Weinsäure, welche damals noch für Traubensäure gehalten wurde. Bei seinen späteren Versuchen hatte die Umwandlung der Maleïnsäure vollständig stattgefunden, und seine reine Phenakonsäure bestand daher nur aus Fumarsäure [1]).

Sättigt man kochendes Benzol mit Pikrinsäure (Trinitrophenol), so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $C_6H_6 + C_6H_2(NO_2)_3OH$ in hellgelben Krystallen aus, welche an der Luft das Benzol abgeben (Fritzsche).

Löst man Antimontrichlorid in heissem Benzol, so scheiden sich beim Erkalten durchsichtige, monokline Tafeln der Verbindung $(C_6H_6)_2(SbCl_3)_3$, aus, welche an der Luft zerfliessen [2]).

Leitet man Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid, so entsteht die Verbindung $6C_6H_6 + Al_2Cl_6$, eine dickflüssige, orangefarbige Flüssigkeit, welche bei — 5° krystallinisch erstarrt und von Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Aluminiumbromid bildet eine ähnliche Verbindung [3]).

Wenn man Benzol mit Kalium auf 230° bis 250° erhitzt, so entsteht, ohne Entwickelung von Wasserstoff, ein blauschwarzer, krystallinischer Körper, welcher sich an der Luft unter Explosion entzündet. Ueberschichtet man ihn mit Benzol und lässt Wasser zutreten, so bildet sich Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$, neben wenig Diphenyl, $(C_6H_5)_2$, und dem Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{16}$, welcher eine dicke, anisartig riechende Flüssigkeit ist, die bei 222° siedet. Hieraus scheint hervorzugehen, dass der obige Körper ein Gemisch von Monokaliumbenzol, C_6H_5K, Dikaliumbenzol, $C_6H_4K_2$, und Kaliumhydrogenid, K_4H_2 (Bd. II, §. 39), ist [4]).

Additionsproducte des Benzols.

(51) Benzolhexhydrid oder Hexhydrobenzol, C_6H_{12}, wurde zuerst von Berthelot erhalten und für Hexan angesehen. Es entsteht, wenn man Benzol mit einem grossen Ueberschuss bei 0° gesättigter Jod-

[1]) Liebig's Ann. **223**, 170, wo auch die Literatur vollständig angegeben ist. [2]) Smith und Davis, Journ. chem. Soc. 1882, **1**, 412. [3]) Gustavson, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2151. [4]) Abeljanz, ibid. **9**, 10.

wasserstoffsäure fünf Stunden lang auf 280° erhitzt, und bildet einen Bestandtheil des kaukasischen Steinöls [1]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 69° siedet, und bei 0° das specif. Gew. 0,76 hat [2]).

Benzolhexchlorid, $C_6H_6Cl_6$, wurde von Mitscherlich [3]) Peligot [4]) und Laurent [5]) erhalten, indem sie Benzol in mit Chlor gefüllten, grossen Flaschen dem Sonnenlicht aussetzten. Es entsteht auch, wenn man Chlor in siedendes Benzol leitet [6]). Nach Hugo Müller entstehen dabei zuerst Benzoldichlorid, $C_6H_6Cl_2$, und Benzoltetrachlorid, $C_6H_6Cl_4$, welche nicht näher untersucht sind, neben Substitutionsproducten [7]). Additionsproducte entstehen auch, wenn man auf Benzol mit Salzsäure und Kaliumdichromat einwirkt [8]).

Um Benzolhexchlorid darzustellen, leitet man im Sonnenlicht Chlor auf die Oberfläche von Benzol, welches in grossen Kolben enthalten ist [9]). Die krystallinische Masse wird aus heissem Benzol umkrystallisirt. Es bildet grosse monokline Krystalle, welche bei 157° schmelzen und bei 288° unter Abgabe von Salzsäure sieden; alkoholische Aetzkalilösung spaltet es glatt in Salzsäure und unsymmetrisches Trichlorbenzol. Rauchende Salpetersäure greift es selbst beim Erwärmen nicht an, während Zink es in alkoholischer Lösung zu Benzol reducirt [10]).

Beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol im Sonnenlicht entsteht ausserdem noch ein isomeres Benzolhexchlorid, welches in regulären Octaëdern, Tetraëdern u. s. w. krystallisirt. Es schmilzt bei 300° und verflüchtigt gleich darauf; von kochender alkoholischer Kalilauge wird es nur langsam angegriffen, und beim Kochen mit weingeistiger Kaliumcyanidlösung nicht verändert, wodurch man es von dem gewöhnlichen Benzolhexchlorid trennen kann, da dieses dadurch in Trichlorbenzol verwandelt wird [11]). Nach Schüpphaus ist Meunier's Verbindung, welche Hübner schon früher beobachtet hatte, vielleicht Diphenyldodekachlorid, $C_{12}H_{10}Cl_{12}$ [12]).

Benzolhexbromid, $C_6H_6Br_6$, erhielt Mitscherlich durch Einwirkung von Brom auf Benzol im Sonnenlicht [13]). Es scheidet sich beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in mikroskopischen, schiefen, rhombischen Prismen aus (Lassaigne) und zerfällt mit alkoholischem Aetzkali in Tribrombenzol und Bromwasserstoff.

Benzoltrichlorhydrin, $C_6H_6Cl_3(OH)_3$, bildet sich, wenn man Benzol mit wässeriger, unterchloriger Säure zusammenbringt. Es ist

[1]) Beilstein und Kurbatow, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1818. [2]) Wreden und Znatowicz, Ann. Chem. Pharm. **187**, 163. [3]) Pogg. Ann. **35**, 370. [4]) Ann. Chim. Phys. (2) **56**, 66. [5]) Ann. Chem. Pharm. **23**, 68. [6]) Lesimple, Ann. Chem. Pharm. **137**, 123; Heys, Zeitschr. Chem. 1871, 293. [7]) Jahresb. 1862, 414. [8]) Jungfleisch, ibid. 1868, 355. [9]) Leeds und Everhart, Journ. Americ. Chem. **2**, 205. [10]) Zinin, Zeitschr. Chem. 1871, 284; **2**, 205. [11]) Meunier, Compt. rend. **98**, 436. [12]) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2256. [13]) Ann. Chem. Pharm. **16**, 173.

schwer in Wasser, leicht in Aether löslich und krystallisirt daraus in dünnen Blättchen, welche bei 10° schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind. Stark verdünnte Alkalien zersetzen es unter Bildung verschiedener Producte, worunter die mit den Glykosen isomere Phenose, $C_6H_{12}O_6$, welche eine amorphe, zerfliessliche Masse ist, die schwach süss schmeckt und alkalische Kupferlösung reducirt. Concentrirte Jodwasserstoffsäure soll sie beim Erhitzen in secundäres Hexyljodid überführen [1]).

Chlorsubstitutionsproducte des Benzols.

(52) Wie schon erwähnt, erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Benzol ein Gemisch von Additions- und Substitutionsproducten. Eine glatte und regelmässige Substitution erfolgt aber, wenn man Jod zusetzt, in Folge der fortwährenden Zersetzung und Neubildung von Chlorjod. Noch energischer wirkt Antimonchlorid, welches man daher zur Darstellung der chlorreicheren Derivate anwendet [2]).

Bei dieser directen Substitution entstehen nicht alle der Theorie nach möglichen Verbindungen. Das zuerst gebildete Monochlorbenzol geht zunächst der Hauptmenge nach in Paradichlorbenzol über, zugleich entsteht etwas Orthodichlorbenzol. Beide liefern beim weiteren Chloriren das asymmetrische Trichlorbenzol, und dieses das symmetrische Tetrachlorbenzol, in welchem die zwei Wasserstoffatome in der Parastellung sind. Dasselbe geht dann weiter in Pentachlorbenzol und Hexchlorbenzol über.

Monochlorbenzol entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol, sowie, wenn man mittelst der Diazoreaction die Amidogruppe des Anilins durch Chlor ersetzt. Auf dieselbe Weise erhält man die anderen Chlorbenzole aus den Chlorsubstitutionsproducten des Phenols und Anilins.

Monochlorbenzol, C_6H_5Cl, wurde von Laurent und Gerhardt durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenol (Phenylalkohol) erhalten und Chlorphenyl (*Chlorure de phényle*) genannt [3]).

Ihr Product war aber ein Gemisch von Chlorbenzol mit Phenylorthophosphat [4]) und wahrscheinlich auch den Chloriden der Monophenyl- und Diphenylphosphorsäure [5]), woraus sich ihre Angabe erklärt, dass Chlorphenyl durch Alkalien wieder in Phenylalkohol umgewandelt werde.

Um Chlorbenzol darzustellen, leitet man etwas weniger als die berechnete Menge Chlor in eine Lösung von einem Theil Jod in vier Theilen

1) Carius, Ann. Chem. Pharm. **136**, 323; **140**, 322. 2) Hugo Müller, Journ. chem. Soc. **15**, 41. 3) Ann. Chem. Pharm. **75**, 79. 4) Williamson und Scrugham, ibid. **92**, 316. 5) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1519.

Benzol, wäscht das Product mit Natronlauge und reinigt es durch fractionirte Destillation [1]).

Es entsteht auch, wenn man Benzol mit Sulfurylchlorid auf 150⁰ erhitzt [2]):

$$C_6H_6 + SO_2Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl + SO_2.$$

Monochlorbenzol ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 132⁰ siedet und bei 0⁰ das specifische Gewicht 1·12387 hat [3]). Durch starke Abkühlung erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, welche bei — 40⁰ schmilzt.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein Gemisch von festem Parachlornitrobenzol und flüssigem Orthochlornitrobenzol.

Monochlorbenzolhexchlorid, $C_6H_5Cl_7$, entsteht, wenn man Sulfobenzid, $(C_6H_5)_2SO_2$, (§. 61), mit Chlor im Sonnenlicht behandelt. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen quadratischen Prismen, welche bei 255⁰ bis 257⁰ schmelzen [4]).

Paradichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, erhielt H. Müller, indem er Chlor in eine Lösung von Jod in Benzol einleitete, bis eine Probe des Products in Wasser rasch zu Boden sank, worauf er es mit Natronlauge wusch, das noch vorhandene Benzol und Monochlorbenzol durch Destillation entfernte und den über 160⁰ siedenden Antheil auf 0⁰ abkühlte, wobei die Verbindung auskrystallisirte, welche er nach Entfernung der Mutterlauge durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigte. Paradichlorbenzol bildet sich auch leicht, wenn man die erforderliche Menge Chlor in Benzol leitet, zu dem man ein Procent Molybdänchlorid gesetzt hat [5]). Es entsteht ferner neben anderen Producten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Parachlorphenol [6]) und Paraphenolsulfonsäure, $C_6H_4(OH)SO_3H$ [7]).

Paradichlorbenzol krystallisirt in monoklinen Blättern, die angenehm süsslich riechen und in verschlossenen Gefässen schon bei gewöhnlicher Temperatur in grossen, vierseitigen Tafeln sublimiren. Es schmilzt bei 56·4⁰, siedet bei 173·2⁰ [8]) und wird durch rauchende Salpetersäure in das bei 54·5⁰ schmelzende Paradichlornitrobenzol übergeführt.

Orthodichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, wurde zuerst von Beilstein und Kurbatow durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Orthochlorphenol erhalten [9]). Sie fanden es auch in der Mutterlauge des nach Müller's Verfahren dargestellten Paradichlorbenzols. Um es daraus darzustellen, erhitzt man die Flüssigkeit zwei Tage lang mit rauchen-

1) Hugo Müller, Zeitschr. Chem. 1864, 65. 2) Dubois, ibid. 1866, 705. 3) Adrieenz, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 441. 4) Otto, Ann. Chem. Pharm. 141, 101. 5) Aronheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1400. 6) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. 176, 40. 7) Kekulé, Ber. deutsch. chem Ges. 6, 944. 8) Körner, Jahresber. 1875, 318. 9) Ann. Chem. Pharm. 176, 42.

der Schwefelsäure auf 210⁰, wobei Orthodichlorbenzolsulfonsäure entsteht, während das noch vorhandene Paradichlorbenzol nicht angegriffen wird. Die Sulfonsäure, welche man mit Hülfe des Baryumsalzes rein gewinnt, liefert bei der trocknen Destillation reines Orthodichlorbenzol [1]).

Dasselbe ist eine Flüssigkeit, welche bei 179° siedet und bei — 14° nicht erstarrt. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in das bei 43° schmelzende Dichlornitrobenzol.

Metadichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, erhielt Körner, indem er Metanitroanilin in das Diazochlorid überführt und dessen Platinchlorid mit Soda glühte. Er erhielt so Metachlornitrobenzol, das er zu Metachloranilin reducirte und dann die Amidogruppe durch Chlor ersetzte. Es entsteht auch, wenn man das entsprechende Dichloranilin mit absolutem Alkohol übergiesst, dann Stickstofftrioxid einleitet und nach dem Sättigen zum Kochen erhitzt. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 172° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 1·307 hat. Beim Nitriren liefert es ein Dichlornitrobenzol, welches bei 33° schmilzt und durch Reduction wieder in das ursprüngliche Dichloranilin übergeht [2]).

Dichlorbenzolhexchlorid, $C_6H_4Cl_8$, erhielt Jungfleisch durch Einwirkung von Chlor auf Benzol im Sonnenlichte. Es krystallisirt aus Chloroform in schief rhombischen Prismen, welche noch nicht bei 250° schmelzen [3]).

Trichlorbenzole, $C_6H_3Cl_3$.

			Schmelzpunkt	Siedepunkt
[4]) Symmetrisches	(1.3.5)	lange Nadeln	63·4°	208·5°
[5]) Asymmetrisches	(1.2.4)	rhombische Krystalle	16·0	213·0
[6]) Benachbartes	(1.2.3)	grosse Tafeln	53—54	218—219.

Tetrachlorbenzole, $C_6H_2Cl_4$.

[7]) Symmetrisches	(1.2.4.5)	monokline Krystalle	137—138	243—246
[8]) Asymmetrisches	(1.3.4.5)	Nadeln	50— 51	246
[9]) Benachbartes	(1.2.3.4)	Nadeln	45— 46	254.

Pentachlorbenzol, C_6HCl_5, krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen Nadeln, schmilzt bei 85° bis 86° und siedet bei 275° bis 276° [10]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **182**, 94. [2]) Ibid. **182**, 97. [3]) Jungfleisch, Zeitschr. Chem. 1868, 486. [4]) Jungfleisch, Ann. chim. phys. (4) **15**, 186; Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. **192**, 236. [5]) Mitscherlich, ibid. **16**, 172; Otto, ibid. **141**, 105; Jungfleisch, loc. cit.; Beilstein u. Kurbatow. [6]) Beilstein u. Kurbatow. [7]) Jungfleisch; Beilstein u. Kurbatow. [8]) Otto; Jungfleisch; Beilstein u. Kurbatow. [9]) Beilstein u. Kurbatow. [10]) Jungfleisch; Otto u. Ostrop, Ann. Chem. Pharm. **141**, 93; **154**, 182; Beilstein u. Kuhlberg, ibid. **152**, 247; Ladenburg, ibid. **172**, 344.

(53) Hexchlorbenzol, C_6Cl_6, erhielt Hugo Müller als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Benzol in Gegenwart von Jod oder besser Antimonpentachlorid; er sprach die Vermuthung aus, dass es identisch sei mit der schon längst unter dem Namen Julin's Chlorkohlenstoff bekannten Verbindung, welcher dieselbe auf eine sehr eigenthümliche Weise erhielt. Er stellte in Åbo in Finland Salpetersäure im Grossen durch Erhitzen von rohem Salpeter mit calcinirtem Eisenvitriol in gusseisernen Retorten dar und erhielt, als er den aus dem Grubenwasser von Fahlun in Schweden gewonnenen Vitriol benutzte, die nach ihm benannte Verbindung, von welcher er eine kleine Probe R. Phillips, dem Herausgeber der „Annals of Philosophy" schenkte und angab, dass der Körper dem von Faraday entdeckten Perchlorkohlenstoff ähnlich sei [1]). Letzterer und Phillips untersuchten dann den Körper näher; sie kamen, wegen der kleinen Menge, die sie zur Verfügung hatten, zu keinen bestimmten Resultaten; aber sie fanden sein Verhalten so eigenthümlich, dass sie zuerst zu der Annahme kamen, er möge eine neue Modification des Kohlenstoffs oder ein demselben ähnliches Element sein [2]). Julin gab ihnen nach seiner Rückkehr von dem Continent eine grössere Menge, und nun fanden sie, dass der Körper ein Chlorkohlenstoff ist, welcher, wenn man seinen Dampf durch eine rothglühende, mit Stückchen von Bergkrystall angefüllte Röhre leitet, in seine Elemente zerfällt. Die Analyse führte zur Formel $C_4Cl_2 (C = 6)$; sie gaben aber dem Körper keinen Namen [3]). Gmelin beschrieb ihn als Halbchlorkohlenstoff; nach ihm stammt der zu seiner Bildung erforderliche Kohlenstoff wohl aus dem Gusseisen und das Chlor aus dem rohen Salpeter [4]).

Dieselbe Verbindung erhielt Regnault, als er den Dampf von Chloroform oder Tetrachloräthylen durch eine glühende, mit Porcellanstückchen gefüllte Röhre leitete [5]), und Bassett zeigte, dass sie Hexchlorbenzol ist [6]).

Es entsteht auch, wenn man Acetylentetrachlorid, $C_2H_2Cl_4$, 100 Stunden lang auf 360° erhitzt [7]), sowie bei der erschöpfenden Chlorirung des Methylbenzols und der Dimethylbenzole in Gegenwart von Antimonchlorid [8]). Ferner bildet es sich, wenn man verschiedene Benzolderivate mit Chlorod auf 350° erhitzt; auch viele aromatische Kohlenwasserstoffe und Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, liefern es bei erschöpfender Chlorirung, neben Tetrachlormethan oder Hexchloräthan [9]).

Wird secundäres Hexyljodid mit Ueberschuss von Chlorjod längere Zeit auf 240° erhitzt, so entsteht ebenfalls Hexchlorbenzol neben wenig Tetrachlormethan [10]).

1) Ann. Phil. **17**, 216. 2) Ibid. 217. 3) Phil. Trans. 1821, 392. 4) Handb. org. Chem. **1**, 519. 5) Ann. Chem. Pharm. **30**, 350. 6) Journ. chem. Soc. (2) **5**, 443. 7) Berthelot u. Jungfleisch, ibid. Suppl. **7**, 256. 8) Beilstein u. Kuhlberg, ibid. **150**, 309. 9) Ruoff, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1483. 10) Krafft, ibid. **9**, 1085.

Hexchlorbenzol ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Weingeist und leicht in Benzol. Aus einem Gemisch beider krystallisirt es in langen dünnen Prismen und aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Säulen. Es schmilzt bei 226°, siedet bei 326° und wird weder durch kochende, concentrirte Säuren, noch Alkalien angegriffen.

Bromsubstitutionsproducte des Benzols.

(54) Brom wirkt auf Benzol ganz analog dem Chlor, nur langsamer; die Gegenwart von Jod beschleunigt die Reaction.

Monobrombenzol, C_6H_5Br, wurde zuerst von Couper durch längere Einwirkung von Brom auf Benzol im zerstreuten Tageslichte gewonnen [1]). Riche erhielt es aus Phenol und Phosphorpentachlorid [2]), und Griess durch Zersetzung des Diazobenzolperbromids [3]). Um es darzustellen, lässt man ein Gemisch von gleichen Molecülen Brom und Benzol eine Woche lang stehen, wäscht das Product mit Kalilauge und entfernt das unveränderte Benzol und die kleine Menge Dibrombenzol durch Destillation [4]).

Nach Michaelis erwärmt man 2500 g Benzol mit 50 g Jod am Rückflusskühler und setzt nach und nach 2500 g Brom zu. Wenn sich nach längerem Sieden kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, destillirt man das überschüssige Benzol ab, wäscht den Rückstand mit Natronlauge und destillirt mit Wasserdampf. Das getrocknete Destillat wird dann durch Fractioniren gereinigt [5]).

Monobrombenzol ist eine Flüssigkeit, welche bei 154·8 bis 155·5° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 1·51768 hat [6]). Beim Nitriren liefert es hauptsächlich Paranitrobrombenzol, neben wenig Orthonitrobenzol. Giebt man einem kräftigen Hunde täglich 3 bis 4 g Brombenzol, so treten im Harn verschiedene Körper auf, worunter sich Parabromphenylschwefelsäure, $C_6H_4Br.SO_4H$, und Bromphenylmercaptursäure, $C_{11}H_{10}BrNSO_3$, finden. Letztere krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Parabromthiophenol, $C_6H_4Br.SH$, Ammoniak, Essigsäure und eine andere, nicht näher definirte Verbindung [7]). Chlorbenzol verhält sich nach Jaffé im Thierkörper ganz analog.

Paradibrombenzol, $C_6H_4Br_2$, wurde von Couper entdeckt [8]). Um es darzustellen kocht man ein Gemisch von einem Theil Benzol und acht Theilen Brom einige Tage am Rückflusskühler, entfernt dann den

1) Ann. Chem. Pharm. **104**, 225. 2) Ibid. **121**, 359. 3) Ibid. **137**, 86. 4) Fittig, ibid. **132**, 201. 5) Fittig, ibid. **181**, 289. 6) Adrieenz, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 443. 7) Baumann u. Preusse, ibid. **12**, 806; Jaffé, ibid. 1092. 8) Ann. Chem. Pharm. **104**, 225.

Ueberschuss des letzteren durch Erhitzen, wäscht den Rückstand mit heisser Natronlauge und kühlt ab, worauf man das auskrystallisirte Paradibrombenzol durch Auspressen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt [1]). Dasselbe entsteht auch durch Erhitzen von Parabromphenol mit Phosphorpentabromid [2]) und aus Paradibromanilin durch die Diazoreaction [3]). Es krystallisirt in monoklinen Tafeln oder Prismen, schmilzt bei 89·3^0 und siedet bei 219^0.

Orthodibrombenzol, $C_6H_4Br_2$, bildet sich in kleiner Menge bei der Darstellung der Paraverbindung [4]), wird aber leichter aus Orthobromanilin erhalten [5]). Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0^0 das specif. Gew. 2·003 hat, bei 224^0 siedet und beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die bei — 1^0 schmelzen.

Metadibrombenzol, $C_6H_4Br_2$, erhielten V. Meyer und Stüber durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Metadibromanilin mit Aethylnitrit [6]):

$$C_6H_3Br_2.NH_2 + C_2H_5.NO_2 = C_6H_4Br_2 + N_2 + C_2H_4O + H_2O.$$

Ferner ist es aus Metabromanilin dargestellt worden [7]).

Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 219·4^0 siedet, bei — 26^0 noch nicht erstarrt und bei 18·6^0 das specif. Gew. 1·955 hat.

Tribrombenzole, $C_6H_3Br_3$.

			Schmelzpunkt	Siedepunkt
[8]) Symmetrisches	(1.3.5)	Nadeln	119·6^0	278^0
[9]) Asymmetrisches	(1.2.4)	Nadeln	44·0	275—276
[10]) Benachbartes	(1.2.3)	rhombische Tafeln	87·4	—

Tetrabrombenzole, $C_6H_2Br_4$.

[11]) Symmetrisches	(1.2.4.5)	lange Nadeln	137—140^0	—
[12]) Asymmetrisches	(1.3.4.5)	feine Nadeln	98·5	329
[13]) Benachbartes	(1.2.3.4)	kleine Nadeln	160	—

Pentabrombenzol, C_6HBr_5, erhielt Kekulé, neben dem symmetrischen Tetrabrombenzol, durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom

[1]) Riche u. Bérard, Ann. Chem. Pharm. **133**, 51. [2]) Mayer, ibid. **137**, 221. [3]) Griess, Jahresb. 1866, 454; Körner, ibid. 1875, 303. [4]) Riese, Ann. Chem. Pharm. **164**, 176. [5]) Körner, loc. cit. [6]) Ann. Chem. Pharm. **165**, 161. [7]) Körner; Wurster, ibid. **176**, 170. [8]) Körner; Meyer und Stüber, loc. cit. [9]) Mitscherlich; Mayer; Körner; Griess; Wurster, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1490; Wroblewsky, ibid. **7**, 1060. [10]) Körner. [11]) Riche u. Bérard; Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **137**, 172. [12]) Körner, ibid. 218; Mayer, ibid. 227; Wurster u. Nölting, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1564. [13]) Halberstadt, ibid. **14**, 911.

auf 250°. Es entsteht auch neben Tribrombenzolsulfonsäure, wenn man das symmetrische Tribrombenzol 8 bis 14 Tage lang mit rauchender Schwefelsäure auf 100° erhitzt [1]) und krystallisirt in Nadeln, welche bei 260° schmelzen.

Hexbrombenzol, C_6Br_6, entsteht durch Einwirkung von Chlorbrom auf Benzol, Phenol, Azobenzol und Toluol, wobei man zuletzt auf 350° bis 400° erhitzen muss [2]). Aus secundärem Hexyljodid bildet es sich auf diese Weise, neben Kohle und Tetrabrommethan schon bei 200° [3]). Man erhält es auch, wenn man symmetrisches Tribrombenzol mit Schwefelsäure kocht, wobei sich keine Sulfonsäure bildet, aber ein Theil des Tribrombenzols unter Entwickelung von Kohlendioxid zerstört wird [4]). Am leichtesten aber gewinnt man es, indem man einige Milligramm Aluminium in chlorfreies, durch Schnee abgekühltes Brom bringt und dann zwei Drittel der berechneten Menge Benzol eintropfen lässt. Die Reaction vollendet sich innerhalb eines Tages [5]).

Es ist fast unlöslich in heissem Weingeist und krystallisirt aus kochendem Toluol in langen Nadeln, welche erst über 315° schmelzen.

Jodsubstitutionsproducte des Benzols.

(55) Monojodbenzol, C_6H_5J, erhielt Scrugham durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Phenol [6]), und Kekulé, indem er Benzol mit Jod, Jodsäure und etwas Wasser auf 200° bis 240° erhitzte, wobei folgende Reaction statt findet:

$$5\,C_6H_6 + HJO_3 + 2\,J_2 = 5\,C_6H_5J + 3\,H_2O.$$

Zugleich wirkt ein Theil der Jodsäure oxydirend und verbrennt das Benzol zu Wasser und Kohlendioxid [7]).

Jodbenzol entsteht auch, wenn man Natriumbenzoat mit Chlorjod behandelt [8]):

$$C_6H_5.CO_2Na + JCl = C_6H_5J + NaCl + CO_2.$$

Ferner bildet es sich, neben höheren Substitutionsproducten, wenn man etwas Aluminiumchlorid zu Benzol fügt und Chlorjod eintropfen lässt [9]). Am besten aber erhält man es durch die Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf saures Diazobenzolsulfat [10]).

Es ist eine Flüssigkeit, welche sich am Lichte röthlich färbt und bei 190° bis 190·5° siedet. Natriumamalgam führt es in weingeistiger Lösung in Benzol über, während es beim Schmelzen mit Aetzkali unverändert bleibt.

[1]) Bässmann, Liebig's Ann. **191**, 208. [3]) Gessner, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1505. [3]) Wahl, ibid. **9**, 1506. [4]) Herzig, Monatsh. Chem. **2**, 192. [5]) Gustavson, Beilstein's organ. Chem. 822. [6]) Ann. Chem. Pharm. **92**, 318. [7]) Ibid. **137**, 162. [8]) Schützenberger, Jahresb. 1862, 251. [9]) Greene, Compt. rend. **90**, 40. [10]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 76.

Paradijodbenzol, $C_6H_4J_2$, bildet sich, neben Monojodbenzol, bei der Darstellung des letzteren nach dem Verfahren von Kekulé und dem Schützenberger's. Man erhält es auch leicht aus Parajodanilin durch die Diazoreaction. Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 129·4° und siedet bei 285° [1]).

Orthodijodbenzol, $C_6H_4J_2$, erhielt Körner aus Orthojodanilin; es krystallisirt leicht und siedet bei einer höheren Temperatur als seine Isomeren [2]).

Metadijodbenzol, $C_6H_4J_2$, kann durch die Diazoreaction aus Metajodanilin [3]) und aus Metadijodanilin erhalten werden [4]). Es krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 40·4° und siedet bei 284·7°.

Trijodbenzol, $C_6H_3J_3$, welches wahrscheinlich die asymmetrische Form ist, erhielt Kekulé beim Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 76° schmelzen und sich beim Erhitzen ohne Zersetzung verflüchtigen.

Fluorsubstitutionsproducte des Benzols.

(56) Monofluorbenzol, C_6H_5F, ist vermittelst Paramidobenzolsulfonsäure erhalten worden, indem sie durch die Diazoreaction in Fluorbenzolsulfonsäure übergeführt wurde, die im reinen Zustande nicht bekannt ist. Erhitzt man deren Kaliumsalz mit concentrirter Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre, so erhält man Fluorbenzol als eine dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 85° bis 86° siedet [5]).

Nitrososubstitutionsproducte des Benzols.

(57) Nitrosobenzol, C_6H_5NO, ist bis jetzt nur in Lösung erhalten worden. Es entsteht, wenn man eine Lösung von Nitrosylbromid, $NOBr$, oder Nitrosylchlorid, $NOCl$, in Benzol zu einer Lösung von Quecksilberphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$, setzt. Noch besser eignet sich die Verbindung $SnCl_4 + NOCl$, welche man leicht in grossen, gelben Krystallen erhält, wenn man die Dämpfe von Königswasser über Zinntetrachlorid leitet. Durch Destillation mit Wasserdampf erhält man eine schön grüne Flüssigkeit, welche scharf senfölartig riecht und mit Zinn und Salzsäure behandelt, Anilin liefert [6]).

[1]) Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 688; Körner, Jahresb. 1875, 357. [2]) Körner, ibid. 318. [3]) Körner; Rudolph, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 81. [4]) Paternò u. Oliveri, ibid. **17**, Ref. 109. [5]) Paternò u. Oliveri, ibid. **17**, Ref. 109. [6]) Baeyer, ibid. **7**, 1638.

Nitrosubstitutionsproducte des Benzols.

(58) Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, wurde 1834 von Mitscherlich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzol erhalten und Nitrobenzid genannt [1]). Um es im Kleinen darzustellen, mischt man gleiche Raumtheile rauchender Salpetersäure und Benzol allmälig unter Abkühlung, giesst dann die Lösung in Wasser und wäscht das sich ausscheidende schwere Oel erst mit Wasser und dann mit Natronlauge, worauf man es mit Wasserdampf destillirt. Es wird jetzt fabrikmässig dargestellt, worüber Näheres weiter unten angegeben ist.

Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 0° das specif. Gew. 1·200 hat, eigenthümlich, dem Bittermandelöl ähnlich, aber zugleich an Zimmtöl erinnernd riecht und brennend süss schmeckt. Es siedet bei 210° und erstarrt bei niedriger Temperatur zu grossen Nadeln, welche bei 3° schmelzen. In Wasser ist es kaum löslich; es löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol und concentrirter Salpetersäure und ist selbst ein vortreffliches Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich sind.

Nitrobenzol ist giftig, besonders wenn seine Dämpfe eingeathmet werden; es erzeugt Brennen im Munde, Uebelkeit und Schwindel. Zugleich tritt leichte Cyanose der Lippen und des Gesichtes auf, und bei schweren Fällen, die nicht selten tödtlich endigen, zeigen sich allgemeine Depressionserscheinungen, wie Angst, Coma, Ohrensausen, Convulsionen, livide Färbung der Haut u. s. w.; dabei riechen der Athem und die ausgebrochenen Massen nach Nitrobenzol [2]). Innerhalb des Organismus wird es in Anilin übergeführt, während seine Homologen, wie Paranitrotoluol, dabei zu Säuren oxydirt werden und nicht giftig sind [3]).

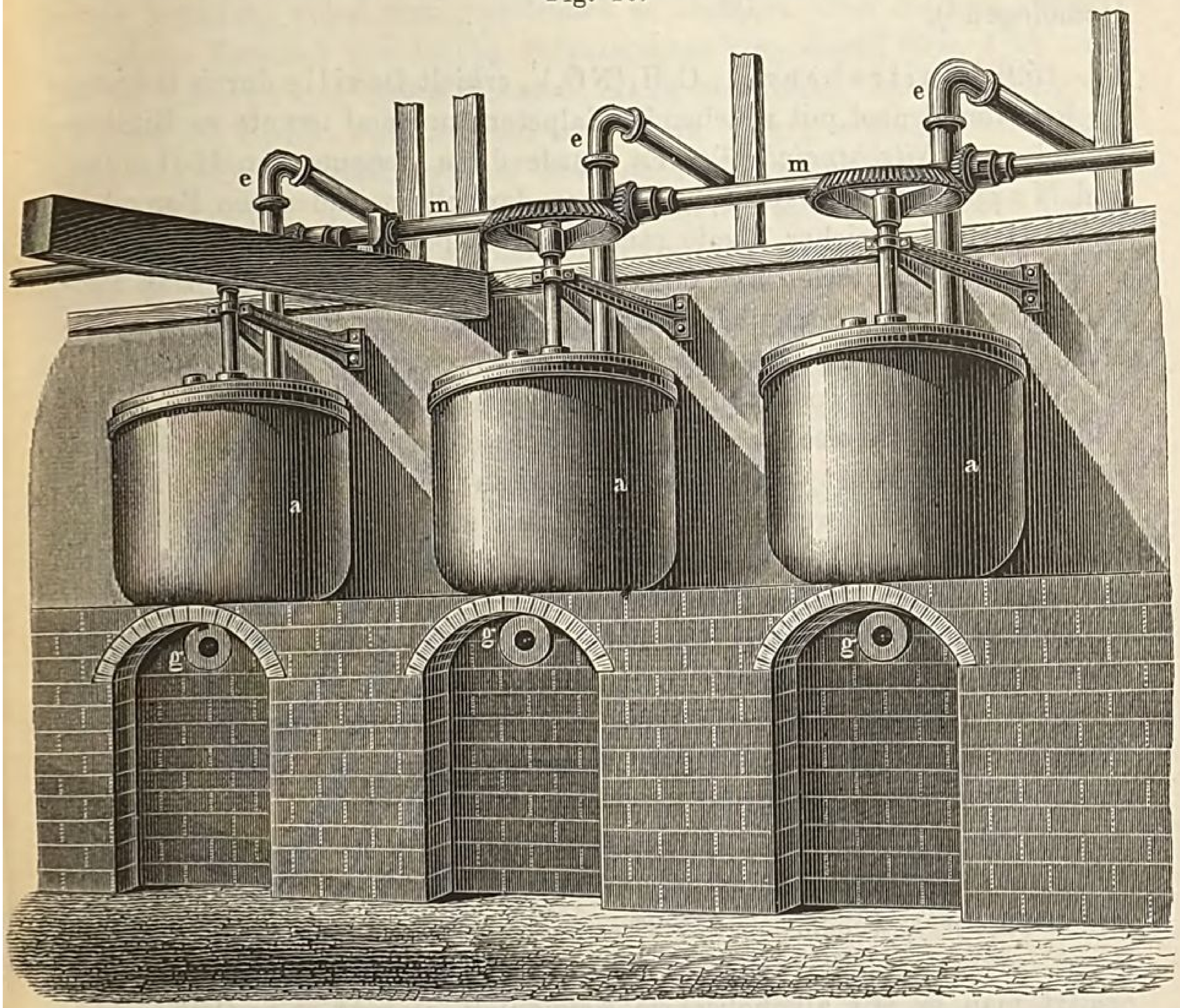
Nitrobenzol wurde zuerst von Collas unter dem Namen Mirbanessenz oder künstliches Bittermandelöl in den Handel gebracht, und Mansfield patentirte 1847 ein Verfahren, um es aus Steinkohlentheer darzustellen. Jetzt gewinnt man es in sehr grossem Maassstabe und verwendet es zu verschiedenen Zwecken.

Um es darzustellen lässt man unter Abkühlen ein Gemisch von rauchender chlorfreier Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in Benzol einfliessen, das in gusseisernen Gefässen enthalten ist, welche mit Rührern versehen sind, die in Bewegung gehalten werden (Fig. 10). Im Anfang kühlt man gut ab; gegen das Ende der Operation lässt man aber die Temperatur auf 80° bis 90° steigen. Wenn die Reaction vorbei ist, bringt man das Product in Reservoirs, wobei sich das Säuregemisch, in welchem das Nitrobenzol nicht löslich ist, als untere Schicht absetzt. Man

[1]) Pogg. Ann. 31, 625. [2]) Grandhomme, Die Theerfabriken der Herren Meister, Lucius u. Brüning in sanitärer und socialer Beziehung. [3]) Jaffé, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1673.

zieht dasselbe ab und benutzt es für Wiedergewinnung der darin enthaltenen Salpetersäure. Das rohe Nitrobenzol enthält mehr oder weniger Benzol, welches der Reaction entgangen ist. Man entfernt das letztere durch Einleiten von Wasserdampf, wobei es mit einer gewissen Menge von Nitrobenzol überdestillirt, welches Gemenge zu einer neuen Darstellung von Nitrobenzol benutzt wird. Das rückständige Nitrobenzol wird mit Natronlauge und Wasser gewaschen und wenn nöthig, noch durch Destillation mit gespanntem Dampf weiter gereinigt.

Fig. 10.



Man benutzt es in der Parfümerie, namentlich für Toiletteseifen. Vor Allem aber dient es zur Darstellung von reinem Anilin für Anilinblau und Anilinschwarz; ferner wird es zur Fabrikation von Fuchsin nach dem neueren Verfahren und für verschiedene andere Zwecke verwendet, welche später erwähnt werden.

Das aus reinem Benzol dargestellte Nitrobenzol führt im Handel die Namen leichtes Nitrobenzol oder Nitrobenzol für Blau und Schwarz.

Das schwere Nitrobenzol oder Nitrobenzol für Roth wird aus einem Gemisch von Toluol und Benzol, welches etwa 40 Proc. des letz-

teren enthält, in ähnlicher Weise gewonnen und zur Darstellung von Fuchsin nach dem alten Verfahren benutzt.

Endlich stellt man noch das sehr schwere Nitrobenzol dar, welches hauptsächlich aus Paranitrotoluol und Orthotoluol besteht und aus dem man durch fractionirte Destillation auch die reinen Verbindungen darstellt. Dasselbe dient ebenfalls zur Darstellung von Farbstoffen.

Es ist hierbei zu bemerken, dass die technischen Ausdrücke nicht mit Rücksicht auf das specifische Gewicht der verschiedenen Producte gewählt sind, da das des reinen Nitrobenzols grösser ist, als das seiner Homologen [1]).

(59) Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, erhielt Deville durch längeres Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure und nannte es Binitrobenzid oder *Nitrobenzinèse* [2]). Es wurde dann genauer von Hofmann und Muspratt untersucht, welche es darstellten, indem sie Benzol in einem Gemisch gleicher Theile rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure lösten und dann einige Minuten kochten [3]). Das Product ist aber keine einheitliche Verbindung, sondern enthält, neben Metadinitrobenzol, etwas Orthodinitrobenzol und wenig Paradinitrobenzol [4]).

Um das Rohproduct darzustellen, lässt man Benzol ohne abzukühlen in ein Gemisch concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure einfliessen und kocht dann kurze Zeit. Man reinigt es durch Waschen mit Wasser und Abpressen und krystallisirt aus Alkohol um, wobei sich zuerst die Metaverbindung ausscheidet. Aus der Mutterlauge krystallisirt, nach einigem Stehen, Paradinitrobenzol aus, das man durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol reinigt. Die erste Mutterlauge der Paraverbindung wird durch Destillation vom Alkohol befreit, wobei zuerst noch etwas Metaverbindung und dann Orthodinitrobenzol auskrystallisirt, welches man durch Umkrystallisiren aus Essigsäure von 25 Proc. reinigt (Rinne und Zincke).

Orthodinitrobenzol krystallisirt aus heissem Wasser oder Essigsäure in Nadeln, und aus Weingeist oder Chloroform in monoklinen Tafeln [5]), welche bei 117·9° schmelzen. Kocht man es mit Natronlauge, so verwandelt es sich in Orthonitrophenol, $C_6H_4(NO_2)OH$, und erhitzt man es mit alkoholischem Ammoniak, so geht es in Orthonitroanilin, $C_6H_4(NO_2)NH_2$, über [6]), während seine Isomeren von diesen Reagentien nicht angegriffen werden.

Metadinitrobenzol erhält man nach Beilstein und Kurbatow am besten, indem man einen Raumtheil Benzol in zwei Raumtheilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1·52 auflöst, wobei man am Ende

1) Schultz, Chemie des Kohlentheers u. s. w. 350. 2) Ann. chim. phys. (3) 3, 187. 3) Ann. Chem. Pharm. 57, 214. 4) Rinne u. Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 869; 1372; Körner, Gazz. chim. ital. 4, 305; Auszug Journ. Chem. Soc. 1876, 1, 204; Jahresb. 1875. 5) Bodewig, Pogg. Ann. 158, 239. 6) Laubenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1828; 11, 1155.

erwärmen muss. Nach dem Erkalten setzt man 3·3 Raumtheile Schwefelsäure hinzu, kocht auf und fällt nach dem Erkalten mit Wasser. Der gewaschene Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Es krystallisirt in langen Nadeln oder dünnen, rhombischen Tafeln (Bodewig), welche bei 89·9° schmelzen (Körner). In Weingeist ist es etwas leichter löslich als seine Isomeren; trotzdem krystallisirt es, wenn diese nur in kleiner Menge vorhanden sind, zuerst aus.

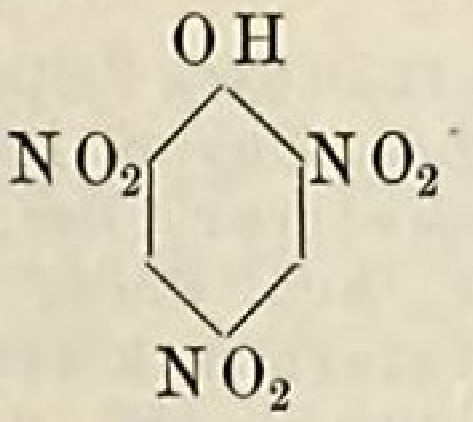
Man benutzt es in der Farbenindustrie und stellt es im Grossen in denselben Apparaten dar, welche man für die Darstellung von Nitrobenzol benutzt, wobei man gewöhnlich so verfährt, dass man zu 100 kg Benzol ein Gemisch von 100 kg Salpetersäure vom specif. Gew. 1·38 und 156 kg concentrirter Schwefelsäure einfliessen lässt, nach beendigter Reaction die Säuren entfernt und wieder ein neues, wie oben bereitetes Gemisch zufliessen lässt, worauf man noch einige Zeit gelinde erwärmt und das Product noch in flüssigem Zustande abzieht. Es wird dann wiederholt mit warmem und kaltem Wasser gewaschen und gewöhnlich nicht weiter gereinigt.

Löst man es in Weingeist und setzt einen Tropfen Kalilauge hinzu, so entsteht eine fuchsinrothe Färbung, welche von anhängendem Dinitrothiophen herrührt. Dieselbe Reaction giebt auch das aus thiophenhaltigem Benzol (§. 48) dargestellte Nitrobenzol [1]).

Paradinitrobenzol bildet monokline Nadeln, welche bei 171° bis 172° schmelzen und leicht sublimiren.

(60) Symmetrisches Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$ (2 : 4 : 6), erhält man durch Erhitzen von 2 Thln. Metadinitrobenzol mit 6 Thln. höchst concentrirter Salpetersäure und 15 Thln. krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 80° bis 120°. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in weissen, seideglänzenden Blättchen oder farrenkrautartig verzweigten Nadeln, und beim langsamen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung erhält man kleine rhombische Tafeln, welche bei 121° bis 122° schmelzen [2]).

Durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in schwach alkalischer Lösung geht es in Pikrinsäure oder symmetrisches Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, über, welches, wie später gezeigt wird, folgende Constitution hat:



Trinitrobenzol bildet mit Benzol die Verbindung $C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_6$, welche in harten, glänzenden Prismen krystallisirt, die an der Luft rasch verwittern. Auch mit anderen Kohlenwasserstoffen giebt es ähnliche Verbindungen [3]).

[1]) V. Meyer u. Stadler, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2778. [2]) Hepp, Liebig's Ann. **215**, 344. [3]) Ibid. **215**, 375.

Chlornitrobenzole, $C_6H_4ClNO_2$.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Ortho [1]	Nadeln	32·5°	243°
Meta [2]	rhombische Krystalle . .	44·4	235·6
Para [3]	rhombische Blätter . . .	83	242

Bromnitrobenzole, $C_6H_4BrNO_2$.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Ortho [4]	spiessige Krystalle . .	43·1°	261°
Meta [5]	hellgelbe Blätter . .	56·4	256·5
Para [6]	Nadeln	126—127	255—256

Jodnitrobenzole, $C_6H_4JNO_2$.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Ortho [7]	gelbe Nadeln	49·4	—
Meta [8]	monokline Blättchen . .	36	—
Para [9]	Nadeln	171·5	—

Diese Disubstitutionsproducte, welche für die Theorie von grosser Wichtigkeit sind, kann man leicht in die entsprechenden Amidoverbindungen, und diese wieder mittelst der Diazoreaction in viele andere Körper verwandeln, deren Constitution so festgestellt wurde (§. 24).

Was die Bildung dieser Verbindungen betrifft, so erhält man durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Chlorbenzol und Brombenzol die Paraverbindungen, nebst kleiner Menge der Orthoverbindungen. Metachlornitrobenzol entsteht, wenn man mit Jod oder Antimonchlorid versetztes Nitrobenzol mit Chlor behandelt. Aus den Nitrophenolen können sie erhalten werden, indem man das Hydroxyl durch Chlor oder Brom ersetzt. In ähnlicher Weise erhält man sie aus den Nitroanilinen durch die Diazoreaction.

[1]) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. Chem. 1870, 229; Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. **182**, 107. [2]) Ibid. 102; Griess, Jahresb. 1866, 457; Laubenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1765; **8**, 1622; **9**, 764. [3]) Riche, Ann. Chem. Pharm. **121**, 357; Sokolow, Zeitschr. Chem. 1866, 621; Beilstein u. Kurbatow, loc. cit. 105. [4]) Hübner u. Alsberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 316; Walker u. Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 114; Fittig u. Mager, ibid. **7**, 1179; Körner, Jahresb. 1875, 302. [5]) Griess, ibid. 1863, 423; Wurster u. Grubenmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 416; Körner, loc. cit.; Fittig u. Mayer, Ber. **8**, 364. [6]) Couper, Ann. Chem. Pharm. **104**, 225; Griess, loc. cit.; Hübner u. Alsberg, loc. cit.; Körner, loc. cit. [7]) Körner, loc. cit. [8]) Griess, Zeitschr. Chem. 1866, 218; Körner. [9]) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **137**, 168; Griess.

Erhitzt man die Orthoverbindungen mit Natronlauge, so wird das Halogen durch Hydroxyl ersetzt und man erhält Orthonitrophenol, während durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak sich Orthonitroanilin bildet. Auf die Paraverbindungen wirken diese Reagentien in analoger Weise, aber schwieriger ein; aber die Metaverbindungen werden davon nicht angegriffen (§. 44).

Benzolsulfonsäuren.

(61) Monobenzolsulfonsäure, $C_6H_5.SO_2.OH$, wurde von Mitscherlich durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzol erhalten und Benzinschwefelsäure genannt. Er giebt an, dass es ihm ebenso wenig, wie Faraday, gelungen sei, diese Säure mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure darzustellen [1]). Wie aber Freund gezeigt hat, wird sie durch letztere schon in der Kälte, wenn auch langsam, erhalten [2]). Schneller entsteht sie, wenn man Benzol mit Schwefelsäure erhitzt [3]). Um sie darzustellen, lässt man ein Gemisch von gleichen Raumtheilen Schwefelsäure und Benzol in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 20 bis 30 Stunden lang gelinde sieden, wobei etwa 0·8 des Benzols in Lösung geht. Weiteres Erhitzen vermehrt die Ausbeute nicht [4]). Aus der erhaltenen Lösung stellt man das Baryumsalz, Bleisalz oder das Calciumsalz dar, und erhält aus ihnen andere Benzolsulfonate oder die freie Säure.

Letztere krystallisirt in kleinen, vierseitigen Tafeln, welche an feuchter Luft zerfliessen und über Schwefelsäure getrocknet zwei Mol. Krystallwasser enthalten [5]). Erhitzt man ihre wässerige Lösung in einer Retorte, so geht zuerst Wasser über, dann tritt Zersetzung ein, unter Bildung von Benzol, Sulfobenzid, $(C_6H_5)_2SO_2$ (§. 61), Schwefeldioxid und Verkohlung des Rückstandes (Freund).

Baryumbenzolsulfonat, $(C_6H_5.SO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, welche in Alkohol wenig löslich sind.

Kupferbenzolsulfonat, $(C_6H_5.SO_3)_2Cu + 6H_2O$, bildet hellblaue, grosse Tafeln.

Aethylbenzolsulfonat, $C_6H_5.SO_3.C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Natriumäthylat und ist eine eigenthümlich riechende, ölige Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Benzolsulfonsäure zerfällt [6]).

Benzolsulfonchlorid, $C_6H_5.SO_2Cl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfonate [7]) und ist eine ölige Flüs-

[1]) Pogg. Ann. **31**, 283 und 634. [2]) Ann. Chem. Pharm. **120**, 76. [3]) Stenhouse, ibid. **140**, 285. [4]) Michael u. Adair, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 585. [5]) Hübner, Liebig's Ann. **223**, 235. [6]) Schiller u. Otto, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1638; Hübner, loc. cit. [7]) Gerhardt u. Chiozza, Ann. Chem. Pharm. **87**, 299.

sigkeit, welche, wenn man sie längere Zeit bei 0^0 stehen lässt, zu grossen, rhombischen Krystallen erstarrt [1]). Es ist in Wasser unlöslich und wird davon kaum angegriffen.

Im luftverdünnten Raume lässt es sich ohne Zersetzung destilliren; bei gewöhnlichem Druck siedet es unter starker Zersetzung bei 246^0 bis 247^0 (Otto).

Benzolsulfonamid, $C_6H_5.SO_2.NH_2$, erhielten Chancel und Gerhardt durch Zusammenreiben des Chlorids mit Ammoniumcarbonat [2]). Es entsteht auch leicht, wenn man das Chlorid mit weingeistigem Ammoniak behandelt. In Weingeist ist es leicht, in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in dünnen, rhombischen Säulen, welche bei 149^0 schmelzen (Otto). Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es die Verbindung $C_6H_5.SO_2.NHAg$, welche ein krystallinischer Niederschlag ist (Gerhardt und Chiozza).

(62) Benzoldisulfonsäuren, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Durch Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure erhielten Buckton und Hofmann eine Säure von dieser Zusammensetzung [3]), welche der Hauptsache nach aus der Paraverbindung bestand [4]). Letztere bildet sich auch in vorwiegender Menge, wenn man Benzoldampf in auf 240^0 erhitzte Schwefelsäure leitet [5]). Erhitzt man dagegen Benzol mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht zunächst die Metasäure, welche beim stärkeren Erhitzen zum Theil in die Paraverbindung übergeht. Um sie zu trennen, verwandelt man sie in die Kaliumsalze, sondert die Krystalle mechanisch und reinigt sie durch Umkrystallisiren [6]).

Benzolparadisulfonsäure ist eine sehr zerfliessliche, krystallinische Masse.

		Schmelzpunkt
$C_6H_4(SO_3K)_2 + H_2O$	dünne Blättchen	—
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	lange Nadeln	131^0
$C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$	—	288

Erhitzt man das Kaliumsalz mit Kaliumcyanid, so entsteht das Nitril der Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, welche zur Parareihe gehört, während wenn man das Salz mit Aetzkali schmilzt, eine moleculare Umlagerung stattfindet und sich Metadihydroxybenzol oder Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$, bildet.

Benzolmetadisulfonsäure entsteht fast ausschliesslich, wenn man Benzol in dem gleichen Raumtheile rauchender Schwefelsäure löst, dieselbe Menge der letzteren hinzufügt und die Flüssigkeit in einer

1) Otto, Ann. Chem. Pharm. **145**, 321. 2) Ibid. **87**, 296; Jahresber. 1852, 434. 3) Ann. Chem. Pharm. **100**, 157. 4) Garrick, Zeitschr. Chem. 1869, 550; Fittig, Ann. Chem. Pharm. **174**, 123. 5) Egli, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 817. 6) Barth u. Senhofer, ibid. **8**, 1478; Körner u. Monselise, ibid. **9**, 583.

Retorte mit aufgerichtetem Halse 2 bis 3 Stunden lang so stark erhitzt, dass sie das Gefäss mit weissen Dämpfen erfüllt, ohne dass sie entweichen [1]). Die freie Säure ist eine sehr zerfliessliche Krystallmasse, welche $2^1/_2$ Mol. Wasser enthält.

		Schmelzpunkt
[2]) $C_6H_4(SO_3K)_2 + 1^1/_2\ H_2O$	zugespitzte schiefe Prismen .	—
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	grosse Prismen	63°
$C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$	Nadeln	229

Benzolorthodisulfonsäure wurde durch die Diazoreaction aus der entsprechenden Amidobenzoldisulfonsäure erhalten. Ihr Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt ziemlich gut [3]).

		Schmelzpunkt
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	grosse, vierseitige Tafeln . .	105°
$C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$	Nadeln	233

Benzoltrisulfonsäure, $C_6H_3(SO_3H)_3 + 3\ H_2O$, entsteht, wenn man Benzol mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxid einige Stunden auf 280° bis 290° erhitzt. Die freie Säure krystallisirt in flachen, sehr zerfliesslichen Nadeln. Das Kaliumsalz, $C_6H_3(SO_3K)_3 + 3\ H_2O$, bildet schiefe Prismen [4]).

Diphenylsulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$, erhielt Mitscherlich neben Benzolsulfonsäure durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid auf Benzol und nannte es Sulfobenzid [5]). Später gewann Stenhouse durch Oxydation von Diphenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, einen Körper, welchen er Sulfobenzolen nannte [6]), worauf Kekulé und Szuch zeigten, dass dasselbe mit Sulfobenzid identisch ist [7]). Es entsteht auch in kleiner Menge bei der trocknen Destillation von Ammoniumbenzolsulfonat [8]), und in grösserer bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, auf Benzol [9]). Es ist in kaltem Wasser nicht, in heissem schwer löslich und krystallisirt aus Benzol in grossen Prismen, welche bei 128° bis 129° schmelzen und leicht sublimiren. Wässerige oder weingeistige Lösung der Alkalien greifen es selbst beim Erhitzen nicht an, und concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Veränderung; beim Erhitzen aber verbindet es sich damit zu Benzolsulfonsäure.

Benzolsulfinsäure, $C_6H_5.SO_2H$. Durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzolsulfonchlorid erwartete Kalle die Verbindung $C_6H_5.SO_2.C_2H_5$ zu erhalten, statt derselben aber entstand das Zinksalz obiger Säure, welche er benzylschweflige Säure nannte [10]):

$$2\ C_6H_5.SO_2Cl + (C_2H_5)_2Zn = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + 2\ C_2H_5Cl.$$

[1]) Heinzelmann, Ann. Chem. Pharm. **188**, 157. [2]) Reiche, ibid. **203**, 69. [3]) Drebes, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 552. [4]) Senhofer, Ann. Chem. Pharm. **174**, 243. [5]) Pogg. Ann. **31**, 625. [6]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 289. [7]) Zeitschr. 1867, 193 u. 300. [8]) Freund, Ann. Chem. Pharm. **120**, 81. [9]) Knapp, Zeitschr. Chem. 1869, 41. [10]) Ann. Chem. Pharm. **119**, 153.

Sie entsteht auch durch directe Vereinigung von Schwefeldioxid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]).

Einfacher erhält man sie, indem man Zinkstaub allmählich in eine weingeistige, gut gekühlte Lösung von Benzolsulfonchlorid einträgt und aus der breiartigen Masse den Alkohol und das Zinkchlorid durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt. Das in kaltem Wasser fast unlösliche Zinksalz wird vermittelst Soda in das Natriumsalz verwandelt, und aus dessen concentrirter Lösung die Benzolsulfinsäure durch Salzsäure gefällt [2]).

Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem in sternförmig vereinigten Prismen, welche bei 68° bis 69° schmelzen und leicht in Weingeist und Aether löslich sind. Oxydationsmittel führen sie leicht in Benzolsulfonsäure über; selbst der Sauerstoff der Luft thut dieses allmählich. Phosphorpentachlorid verwandelt sie in Benzolsulfonchlorid:

$$C_6H_5.SO_2H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + HCl + PCl_3.$$

Schmilzt man sie mit Aetzkali, so zerfällt sie unter Bildung von Benzol und Kaliumsulfit.

Nitrobenzolsulfonsäuren, $C_6H_4(NO_2)SO_3H$.

(63) Eine Säure von dieser Zusammensetzung wurde zuerst von Laurent durch Behandlung von Benzolsulfonsäure mit Salpetersäure erhalten [3]), und Schmitt stellte sie durch Erwärmen von Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure dar [4]). Man hielt dieselben für identisch und als eine einheitliche Substanz, bis Limpricht zeigte, dass in beiden Fällen das Hauptproduct die Metasäure ist, sich zugleich aber die zwei Isomeren bilden. Dieselben lassen sich annähernd mit Hülfe ihrer Baryumsalze trennen, vollständig gelingt dieses aber nur, indem man sie erst in die Amide überführt, welche man durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° zersetzt [5]).

Nach Limpricht mischt man 200 g Benzol mit 300 g rauchender Schwefelsäure, hebt nach 2 bis 3 Stunden das nicht gelöste Benzol ab und setzt zu der Lösung tropfenweise Salpetersäure vom specif. Gew. 1·5 hinzu, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, worauf man Wasser hinzufügt und die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Dinitrobenzol abgiesst. Die Lösung wird mit Kalkmilch gesättigt und concentrirt, wobei zuerst das Calciumsalz der Metasäure auskrystallisirt. Dasselbe wird mit Kaliumcarbonat zersetzt und das trockene Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, das Product mit Wasser gewaschen, welches das Nitrobenzolsulfonchlorid kaum angreift, das in Aether gelöst und mit

[1]) Friedel u. Crafts, Jahresb. 1878, 739. [2]) Otto, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1584. [3]) Jahresb. 1850, 418. [4]) Ann. Chem. Pharm. 120, 163. [5]) Ibid. 177, 60.

Calciumchlorid entwässert wird. Aus der Lösung krystallisirt beim Verdampfen das Chlorid in langen, glänzenden Prismen. Man übergiesst dieselben mit concentrirtem Ammoniak und reinigt das Amid durch Umkrystallisiren.

Die letzten Krystallisationen der Calciumsalze werden ebenso verarbeitet; aber das Gemisch der Chloride wird sofort in die Amide übergeführt, welche man durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennt, indem das der Orthosäure am schwersten, das der Parasäure am leichtesten löslich und die Löslichkeit das der Metasäure in der Mitte liegt.

Von den freien Säuren ist nur die Metanitrobenzolsulfonsäure rein dargestellt worden; sie krystallisirt in grossen, flachen, zerfliesslichen Blättern und wird von kochender, rauchender Salpetersäure nicht angegriffen.

Die Eigenschaften der Chloride und Amide sind in folgender Tabelle enthalten:

Nitrobenzolsulfonchloride, $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$.

		Schmelzpunkt
Ortho	Weisse Prismen . .	67°
Meta	Vierseitige Prismen .	60·5
Para	Rothes Oel	—

Nitrobenzolsulfonamide, $C_6H_4(NO_2)SO_2.NH_2$.

Ortho	Feine Nadeln	186°
Meta	Nadeln oder Prismen .	161
Para	Feine Nadeln . . .	131

Hydroxybenzole und damit verwandte Körper.

Phenol, $C_6H_5.OH$.

(64) Diese Verbindung wurde 1834 von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden und Kohlenölsäure oder Karbolsäure genannt [1]). Laurent erhielt sie 1841 rein und bestimmte ihre Zusammensetzung; er gab ihr de.. Namen Phenylhydrat (*hydrate de phènyle*) oder Phensäure (*acide phènique* [2]) von φαίνειν, leuchten, wahrscheinlich deshalb, weil es in den Nebenproducten der Leuchtgasfabrikation aufgefunden wurde. Gerhardt nannte sie Phenol, um daran zu erinnern, dass sie eine Art Alkohol ist, weshalb man ihr auch den Namen Phenylalkohol gab (§. 13). Längere Zeit wurde Phenol mit dem von Reichenbach 1832 entdeckten Kreosot verwechselt, obgleich Runge schon darauf aufmerksam machte, dass es sich von diesem räuchernden

[1]) Pogg. Ann. **31**, 65; **32**, 308. [2]) Ann. chim. phys. (3) 195.

Princip dadurch unterscheide, dass es entschieden sauer sei und damit präservirtes Fleisch abscheulich schmecke, weshalb es auch als Steinkohlenkreosot von Holzkreosot unterschieden wurde. Spätere Untersuchungen ergaben, dass letzteres ein Gemisch verschiedener Verbindungen ist und nur wenig Phenol enthält. Letzteres ist ein Product der trockenen Destillation vieler organischer Körper und findet sich in grösserer Menge im Theer, welcher bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, Braunkohlen und des Torfes erhalten wird.

Wöhler fand es in geringer Menge im Bibergeil (*Castoreum*) [1], welches eine Absonderung der Präputialdrüsen des Bibers ist, und Städeler wies es im Harne des Menschen, der Pferde und Kühe nach [2], in welchem es als Kaliumsalz der unbeständigen Phenylschwefelsäure vorkommt [3], weshalb man es nur nach der Destillation mit Salzsäure nachweisen kann [4]. Aus normalem Harne erhält man bei gemischter Nahrung 0·004 g Phenol pro Liter [5]; unter pathologischen Verhältnissen kann aber die Menge auf 1·5575 steigen (Salkowski). Es entsteht auch, wenn man Eiweisskörper mit etwas Wasser und Pankreas faulen lässt [6] und findet sich daher in kleiner Menge in den Excrementen [7].

Nach Griffiths kommt es auch im Stamme, in den Nadeln und Zapfen der Kiefer (*Pinus sylvestris*) vor [8].

Wenn man Benzol mit Wasser und Palladiumhydrogenid (Bd. II, §. 671) bei Luftzutritt schüttelt, so entsteht wenig Phenol neben anderen Producten [9]. In grösserer Menge erhält man es, neben Oxalsäure, wenn man Phosphor mit etwas Wasser übergiesst, Benzol zusetzt und das Gemisch dem Sonnenlichte aussetzt. In beiden Fällen wird die Oxydation durch das gebildete Wasserstoffdioxid bewirkt, welches auch direct das Benzol oxydirt [10]:

$$C_6H_6 + HO.OH = C_6H_5.OH + HOH.$$

Phenol bildet sich auch leicht, wenn man Benzol mit etwas Aluminiumchlorid zum Kochen erhitzt und Sauerstoff einleitet [11].

Hofmann [12] und Hunt [13] erhielten es aus Anilin, indem sie dessen salzsaure Lösung mit Silbernitrit behandelten, wobei zunächst Diazobenzolchlorid entsteht, welches erst später von Griess entdeckt wurde.

Wurtz [14] und Kekulé [15] fanden, dass Phenol leicht erhalten wird, wenn man Benzolsulfonsäure mit Kali schmilzt. Aetznatron giebt eine geringere Ausbeute als Kali, und die beste erhält man bei Anwendung von 6 Mol. des letzteren auf 1 Mol. Kaliumbenzolsulfonat. Der Ueber-

1) Ann. Chem. Pharm. **67**, 360. 2) Ibid. **77**, 18. 3) Baumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 55. 4) Salkowski, ibid. **9**, 1595. 5) Munk, ibid. 1596. 6) Baumann, ibid. **10**, 685; Odermatt, Journ. prakt. Chem. (2) **18**, 249. 7) Prieger, ibid. (2) **17**, 133. 8) Chem. News **49**, 59. 9) Hoppe-Seyler, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1551. 10) Leeds, ibid. **14**, 975. 11) Friedel und Crafts, Bull. Soc. chim. **31**, 463. 12) Ann. Chem. Pharm. **75**, 356. 13) Silliman, Americ. Journ. 1849. 14) Ann. Chem. Pharm. **144**, 121. 15) Lehrb. org. Chem. **3**, 13.

schuss des Alkalis befördert die Reaction und verhindert zugleich als Verdünnungsmittel eine Ueberhitzung der Schmelze [1]). Berthelot erhielt Phenol aus Acetylen, welches er in rauchender Schwefelsäure auflöste und das Product mit Aetzkali schmolz [2]). In kleiner Menge entsteht es auch, neben Glycerinäther (Bd. III, §. 756) und anderen Producten, wenn man Glycerin mit Calciumchlorid destillirt [3]).

Phenol wurde zuerst vor etwa 40 Jahren in grösserer Menge von Sell [4]) in Offenbach und Brönner in Frankfurt [5]) aus Steinkohlentheer dargestellt. Seine Fabrikation in grossem Maassstabe fing 1861 in England an, wo Crace Calvert und Charles Lowe ihre Fabrik in Bradford bei Manchester errichteten. Der Letztere machte 1862 die Entdeckung, dass Phenol mit Wasser ein Hydrat bildet, das bei niedriger Temperatur krystallisirt, welche Eigenschaft die Homologen des Phenols nicht haben. Das Hydrat zerfällt bei der Destillation in Wasser und reines Phenol, welches obige Firma zuerst in den Handel brachte und längere Zeit fast ein Monopol auf diesen Körper hatte, der bei einer höheren Temperatur schmilzt und bei einer niedrigeren siedet, als das gewöhnliche Handelsproduct. Jetzt wird reines Phenol in vielen Fabriken dargestellt.

Früher benutzte man zu seiner Gewinnung das zwischen 150° bis 250° siedende Destillat des Theers; jetzt wendet man gewöhnlich die zwischen 150° und 200° kochenden, mittleren Oele an (§. 47), welche man, nachdem der grössere Theil des darin enthaltenen Naphtalins auskrystallisirt ist, mit Natronlauge vom specifischen Gewichte 1·34 versetzt und das Gemisch in einem Cylinder mit einer Rührwelle gut durcharbeitet. Man lässt dann einige Zeit stehen und zieht die untere Schicht von der oberen, aus Kohlenwasserstoff bestehenden ab, verdünnt sie mit Wasser und lässt bei Luftzutritt stehen, wobei sich Naphtalin und theerartige Substanzen abscheiden. Die wässerige Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure fractionirt gefällt, wobei sich zuerst theerartige Substanzen, dann die Homologen des Phenols ausscheiden und zuletzt das letztere. In anderen Fabriken fällt man gleich vollständig aus und unterwirft die ausgeschiedenen Theersäuren einer Destillation, wobei man den zwischen 175° bis 200° siedenden Antheil gesondert auffängt und so die rohe Carbolsäure des Handels gewinnt. Durch wiederholte, fractionirte Destillation und Abkühlen des bei 180° bis 190° siedenden Theils erhält man krystallisirtes Phenol, dem noch mehr oder weniger Parakresol beigemischt ist. Um chemisch reines Phenol darzustellen, bedient man sich entweder Coupier's Apparat, oder man zerlegt das oben erwähnte Hydrat durch Destillation.

1) Degener, Journ. prakt. Chem. (2) 17, 394. 2) Compt. rend. 68, 539. 3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 254. 4) Hofmann, Report, London Exhibition 1862. 5) C. Brönner stellte „wasserhelles Kreosot“ dar, welches ihm häufig zurückgeschickt wurde, weil es im Winter zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Lunge, Dest. of. Coaltar u. s. w.

Phenol krystallisirt in langen rhombischen Nadeln, schmilzt bei 42° und siedet bei 182° (Lowe). Sein Schmelzpunkt wird bedeutend herabgedrückt durch Beimischung, selbst geringer Mengen, seiner Homologen, sowie von Naphtalin und Wasser. Wenige Tropfen des letzteren sind genügend, eine grosse Menge Phenol zu verflüssigen. Das oben erwähnte Hydrat $2\,C_6H_6O + H_2O$ erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen, welche bei 17° schmelzen (Lowe). Das specifische Gewicht des Phenols ist 1·0560 bei 46° und 1·0469 bei 56° [1]).

(65) Phenol vereinigt sich mit flüssigem Kohlendioxid zu einer krystallisirten Verbindung [2]), welche man auch erhält, wenn man Salicylsäure oder die isomere Paraoxybenzoësäure in einem zugeschmolzenen Rohre zwei Stunden lang auf 250° bis 260° erhitzt, wobei diese Säuren glatt in Phenol und Kohlendioxid zerfallen. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung, welche bei 37° schmilzt, in, den Kochsalzpyramiden ähnlichen, Krystallmassen ab. Die Verbindung ist natürlich nur unter Druck beständig [3]).

Auch mit Schwefeldioxid verbindet sich Phenol zu einer Verbindung, welche in gelben, rhombischen Tafeln krystallisirt, welche bei 25° bis 30° und in einem Strome von Schwefeldioxid bei 140° destilliren. An der Luft geben sie rasch Schwefeldioxid ab. Ihre Zusammensetzung ist wahrscheinlich $SO_2 + 4\,C_6H_6O$ [4]).

Phenol hat einen eigenthümlichen Geruch und brennend ätzenden Geschmack; es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15 Thln. Wasser; seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu, so dass bei 84° beide Körper sich in jedem Verhältniss mischen [5]). In fetten Oelen und Glycerin ist es leicht löslich, und in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

Reines Phenol bleibt, dem Lichte und der Luft ausgesetzt, farblos; enthält es aber nur geringe Verunreinigungen, so färbt es sich bald röthlich bis braun und zerfliesst an feuchter Luft.

Auf die Haut wirkt es als starkes Aetzmittel; es coagulirt Eiweiss und fällt Leimlösung. Innerlich genommen wirkt es als starkes Gift; einige Tropfen tödten einen Hund, und Pflanzen sterben in einer verdünnten wässerigen Lösung (Frerichs und Wöhler). Crace Calvert empfiehlt als Gegenmittel bei Vergiftungsfällen, welche nicht selten vorkommen, Olivenöl oder Mandelöl; Husemann findet Zuckerkalk zweckmässiger, den man erhält, indem man zu einer Lösung von 16 Thln. Zucker in 40 Thln. Wasser, 5 Thle. gelöschten Kalk setzt, nach dreitägigem Digeriren filtrirt, die Lösung eindampft und den Rückstand bei 100° trocknet [6]).

[1]) Ladenburg, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1687. [2]) Barth, Wien. Akad. Ber. 58, II, 16. [3]) Klepl, Journ. prakt. Chem. (2) 25, 464. [4]) Holzer, ibid. 25, 463. [5]) Alexejew, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1810. [6]) Schultz, Steinkohlentheer, 446.

Leitet man Phenoldampf über glühenden Zinkstaub, so wird es zu Benzol reducirt[1]). In derselben Weise werden alle Phenole und verschiedene andere sauerstoffhaltige aromatische Verbindungen in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwandelt. Diese von Baeyer entdeckte Reaction ist von der grössten Wichtigkeit, da sie zur Entdeckung der künstlichen Krappfarben geführt hat.

Wenn Phenol allein durch eine glühende Röhre geleitet wird, so bilden sich Benzol, Toluol, C_7H_8, Xylol, C_8H_{10}, Naphtalin, $C_{10}H_8$, Anthracen, $C_{14}H_{10}$, und etwas Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ [2]).

Reactionen des Phenols. Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, geben die meisten Phenole mit einer Lösung von Eisenchlorid eigenthümliche Färbungen, welche Eigenschaft zuerst am Phenol *par excellence* beobachtet wurde, indem Runge mit Eisenoxydsalzen eine violette Färbung erhielt. Diese Reaction ist jedoch nicht empfindlich und tritt bei Gegenwart von Alkohol nicht ein [3]). Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Phenol etwas Ammoniak und setzt dann Chlorkalklösung hinzu, so erhält man eine blaue Färbung [4]). Millon's Reagens (eine Lösung von Quecksilbernitrat, welche salpetrige Säure enthält) giebt beim Kochen mit einer Phenollösung einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure mit tiefrother Farbe löst. Hierdurch lässt sich noch $^1/_{2000000}$ Phenol erkennen. Salicylsäure giebt dieselbe Reaction; um daher die Gegenwart von Phenol sicher nachzuweisen, setzt man der Lösung etwas Ammoniak und Natriumhypochlorit zu. In diesem Falle tritt, wenn die Lösung nicht weniger als $^1/_{50000}$ Phenol enthält, die Blaufärbung erst nach 24 Stunden ein [5]). Löst man 6 Proc. Kaliumnitrit in concentrirter Schwefelsäure und setzt die Lösung zu Phenol, so färbt sich die Flüssigkeit braun, dann grün und dann königsblau [6]). Die hierbei gebildeten Farbstoffe werden später beschrieben. Fügt man Bromwasser zu einer wässerigen Lösung von Phenol, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag von Tribromphenol, der wieder verschwindet, bis Brom im Ueberschuss vorhanden ist. Enthält die Lösung auf 1 Thl. Phenol 50000 bis 60000 Thle. Wasser, so zeigt sich erst nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag. Anilin und einige andere Körper geben ähnliche Fällung, welche sich aber leicht von Tribromphenol unterscheiden lassen, indem man den gewaschenen Niederschlag in eine Probirröhre bringt und mit etwas Wasser und Natriumamalgam schwach erwärmt und schüttelt. Giesst man dann die Flüssigkeit in ein Schälchen und setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so tritt der charakteristische Geruch des freien Phenols hervor, und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140, 295. [2]) Kramers, ibid. 189, 129. [3]) Hesse, Liebig's Ann. 182, 161. [4]) Berthelot, Rép. chim. appl. 1, 284; Lex, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 458, s. auch Salkowski, Fresenius' Zeitschr. 11, 316. [5]) Almén, Pharm. Journ. Trans. (3) 7, 812. [6]) Liebermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 247.

wenn seine Menge nicht zu klein ist, so scheidet es sich in öligen Tropfen aus [1]).

Die leichte Umwandlung von Phenol in Tribromphenol kann man auch zur quantitativen Bestimmung des ersteren benutzen, indem man die Gewichtsmenge des letzteren bestimmt (Landolt). Einfacher aber ist es, die Phenollösung mit einer Normallösung von Brom in Natronlauge zu versetzen, Salzsäure hinzu geben und das ausgeschiedene, überschüssige Brom mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat volumetrisch zu bestimmen [2]).

Anwendung des Phenols. Dasselbe, welches gewöhnlich Carbolsäure genannt wird, findet im reinen Zustande, mit Wasser, Glycerin oder Olivenöl vermischt, als vorzügliches antiseptisches Mittel vielfache Anwendung in der Medicin, wie zum Verbinden von Wunden und Geschwüren (Lister's Verband), da es Bacterien und viele andere niedere Organismen zerstört. Man wendet seine wässerige Lösung auch in der Form von Staubregen bei chirurgischen Operationen an, um diese Organismen von der Wunde fern zu halten, ferner benutzt man es zum Vertreiben von Parasiten auf Thieren und Pflanzen. Im mehr oder weniger reinen Zustande dient es als Desinfectionsmittel, zum Imprägniren von Holz u. s. w. Für letztere Zwecke kann man in vielen Fällen die rohe Carbolsäure, welche Kresole enthält, oder auch nur die letzteren anwenden. Um dieselben für gewisse Zwecke geeigneter zu machen, mischt man sie mit festen Körpern, wie Mergel, Thon, Kreide, Infusorienerde, Sägespänen u. s. w. und erhält so den Phenolith, während McDougal's „*disinfecting powder*" ein Gemisch von carbolsaurem Kalk und schwefligsaurer Magnesia ist.

Grössere Mengen von Phenol werden zur Darstellung von Salicylsäure und verschiedener Farbstoffe, wie Pikrinsäure, Aurin, Azofarben u. s. w. benutzt.

(66) Phenate. Dieselben, welche auch carbolsaure Salze genannt werden, sind zuerst von Runge und Laurent dargestellt worden.

Kaliumphenat oder Phenolkalium, C_6H_5OK, erhält man durch Erwärmen gleicher Aequivalente Phenol und Kalihydrat, sowie durch Auflösen von Kalium. Um die reine Verbindung darzustellen, fügt man in einer Wasserstoffatmosphäre zu Phenol die berechnete Menge des Metalls unter allmählich gesteigerter Erwärmung. Wenn es sich vollständig gelöst hat, lässt man erkalten, und man erhält so eine strahlig krystallinische Masse, die zum Theil schöne, in kleinen Drüsen angeordnete Krystallnadeln zeigt [3]). Das Salz ist äusserst hygroskopisch. Früher

[1]) Landolt, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 770. [2]) Koppeschar, Fresenius' Zeitschr. **15**, 233; siehe auch Degener, Journ. prakt. Chem. (2) **17**, 390; Chandelon, Bull. Soc. chim. **38**, 69. [3]) Hartmann, Journ. prakt. Chem. (2) **16**, 36.

glaubte man, dass Kaliumcarbonat von Phenol nicht zersetzt werde, um so weniger als die Alkaliphenate begierig Kohlendioxid anziehen (Runge). Wie aber Baumann gezeigt, zersetzt Phenol bei Siedehitze eine Lösung von kohlensaurem Kali, und es lässt sich so das krystallisirte Phenat darstellen [1]).

Natriumphenat, C_6H_5ONa, wird ähnlich wie die Kaliumverbindung erhalten und gleicht derselben. Im Grossen gewinnt man es, indem die berechnete Menge Phenol in starker Aetznatronlauge löst — wobei ein Ueberschuss von Phenol zu vermeiden ist, da man sonst ein dunkel gefärbtes Product erhält —, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand unter fortwährendem Umrühren so lange erhitzt, bis er staubig trocken geworden ist. Natriumphenat ist ebenfalls sehr hyproskopisch und muss daher noch heiss in die Aufbewahrungsgefässe gebracht werden [2]). Man benutzt es zur Darstellung von Salicylsäure.

Die Phenate des Calciums, Baryums, Bleies (Runge, Laurent), Thalliums [3]) und Aluminiums [4]) sind ebenfalls dargestellt worden.

Aether des Phenyls.

(67) Phenyloxid oder Diphenyläther, $(C_6H_5)_2O$, erhielten Limpricht und List zuerst in kleiner Menge, neben anderen Producten, bei der trockenen Destillation von Kupferbenzonat. Um es darzustellen erwärmt man eine Lösung von Diazobenzolsulfat mit Phenol [5]):

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + SO_4H_2 + N_2.$$

Phenoloxid bildet sich auch, neben anderen Producten, wenn man Phenol mit Aluminiumchlorid erwärmt [6]). Aus seinen Lösungen scheidet es sich als ein Oel ab, das bei niederer Temperatur zu Nadeln oder vierseitigen Prismen erstarrt, welche bei 28° schmelzen. Es riecht wie Geranium und siedet bei 252° bis 253°.

Phenyloxid ist ein äusserst beständiger Körper, welcher weder von Phosphorpentachlorid, noch von einer Lösung von Chromtrioxid in Essigsäure angegriffen wird. Jodwasserstoff wirkt selbst bei 250° nicht auf es ein, und beim Glühen mit Zinkstaub bleibt es unverändert.

Phenylmethyläther, $C_6H_5OCH_3$, erhielt Cahours zuerst durch Destillation von Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure) mit Aetzbaryt und nannte ihn daher Anisol [7]):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_5OCH_3 + CO_2.$$

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 686. 2) H. Kolbe, Journ. prakt. Chem. (2) 10, 89. 3) Kuhlmann, Jahresb. 1864, 254. 4) Gladstone und Tribe, Journ. Chem. Soc. 1881, 1, 9. 5) Hofmeister, Ann. Chem. Pharm. 159, 191. 6) Merz u. Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 189. 7) Ann. Chem. Pharm. 41, 69.

Auf dieselbe Weise gewann er ihn aus Gaultheriaöl, das der Hauptmenge nach aus Methylsalicylat besteht, welches metamer mit Anissäure ist [1]). Er fand dann, dass Anisol auch entsteht, wenn man Williamson's Methode zur Darstellung gemischter Aether befolgt und Kaliumphenat mit Methyljodid erhitzt oder es mit Kaliummethylsulfat destillirt [2]).

In reichlicher Menge lässt es sich erhalten, wenn man in ein mit Natriumphenat gefülltes und auf 190^0 bis 200^0 erhitztes Gefäss, durch eine bis auf den Boden reichende Röhre Methylchlorid einleitet und zwar so schnell als die Dämpfe des überdestillirenden Anisols es gestatten [3]).

Anisol ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 152^0 siedet und bei 15^0 das specifische Gewicht 0·991 hat. Von concentrirter Salzsäure wird es bei 120^0 bis 130^0 nicht angegriffen; aber Jodwasserstoff zersetzt es bei 130^0 bis 140^0 in Phenol und Methyljodid [4]). Ueber erhitzten Zinkstaub kann man es ohne Veränderung destilliren [5]).

Phenyläthyläther, $C_6H_5OC_2H_5$, erhielt zuerst Baly durch Einwirkung von Aethylsalicylat auf wasserfreien Baryt und Destillation des Productes; er nannte die neue Verbindung Salithol [6]). Cahours erhielt sie gleich darauf auf dieselbe Weise und nannte sie Phenetol (*phènétol* [7]) und stellte sie dann aus Aethyljodid und Kaliumphenat dar [8]). Man erhält es auch leicht, wenn man Natriumphenat mit Natriumäthylsulfat mehrere Stunden auf 150^0 erhitzt [9]). Es ist eine dem Anisol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 172^0 siedet.

Man kennt ausserdem noch folgende gemischte Phenyläther mit einwerthigen Alkoholradicalen:

		Siedepunkt
Phenylisopropyläther [10])	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2CH\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$	176^0
Phenylpropyläther [11])	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$	190 bis 191^0
Phenylisobutyläther [12])	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2C_2H_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$	198^0
Phenylamyläther [13])	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$	224 bis 225^0
Phenylallyläther [14])	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$	192 bis 195^0

[1]) Ann. Chem. Pharm. **48**, 65. [2]) Ibid. **78**, 226. [3]) Vincent, Bull. soc. chim. **40**, 106. [4]) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. **139**, 149. [5]) Ders., ibid. **152**, 66. [6]) Journ. Chem. Soc. **2**, 28; Ann. Chem. Pharm **70**, 269. [7]) Ann. Chem. Pharm. **74**, 314. [8]) Ibid. **78**, 226. [9]) Kolbe, Journ. prakt. Chem. (2) **27**, 425. [10]) Silva, Zeitschr. Chem. 1870, 249. [11]) Cahours, Bull. Soc. Chim. **21**, 78. [12]) Riess, Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 780. [13]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. **78**, 227. [14]) Henry, Ber. deutsch. chem. Ges.

Diphenylmethylenäther, $(C_6H_5O)_2CH_2$, erhält man durch Erhitzen von Methylenbromid mit Kaliumphenat, als eine schwach nach Phenol riechende Flüssigkeit, welche bei 293° bis 295° siedet [1]).

Diphenyläthylenäther, $(C_6H_5O)_2C_2H_4$, entsteht, wenn man Kaliumphenat mit Aethylenbromid auf 140° erhitzt. Er bildet Krystalle, welche bei 98·5° schmelzen, schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether löslich sind [2]).

Lässt man gleiche Molecüle Natriumphenat und Aethylenbromid in alkoholischer Lösung auf einander wirken, so entsteht Phenylbromäthyläther, $C_6H_5OC_2H_4Br$, welcher farblose Krystalle bildet, die bei 39° schmelzen. Es siedet unter schwacher Zersetzung bei 240° bis 250°; das Bromatom lässt sich leicht ersetzen. Erhitzt man den Aether mit weingeistigem Ammoniak auf 100° bis 120°, so entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des Imidodiäthylenphenyläthers, $(C_6H_5OC_2H_4)_2HN$. Durch Zersetzung mit Natronlauge erhält man die freie Base als ein dickflüssiges, stark basisches Oel [3]).

Phenolglykosid, $C_6H_{11}O_5(OC_6H_5)$, bildet sich durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumphenat auf Acetochlorhydrose (Bd. 3, §. 902):

$$C_6H_7(C_2H_3O)_4ClO_5 + C_6H_5OK + 4C_2H_5.OH$$
$$= C_6H_{11}O_5(OC_6H_5) + 4C_2H_5.OC_2H_3O + KCl.$$

Es ist in kaltem und noch mehr in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 171° bis 172° schmelzen [4]). Erhitzt man es mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht die Tetracetylverbindung $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5(OC_6H_5)$, welche aus heissem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln krystallisirt [5]).

Es ist schon erwähnt worden, dass Dextrose häufig als Spaltungsproduct zahlreicher, namentlich im Pflanzenreiche vorkommender Körper auftritt, welche Glykoside genannt werden und durch verdünnte Säuren oder gewisse Fermente, unter Aufnahme von Wasser, in Zuckerarten und andere Verbindungen zerlegt werden (§. 895).

Phenolglykosid ist nicht nur die einfachste Verbindung dieser Gruppe, sondern auch die, welche zuerst künstlich dargestellt wurde. Kocht man es mit verdünnten Säuren oder versetzt seine auf 40° erwärmte Lösung mit Emulsin, einem in Mandeln enthaltenen Ferment, so zerfällt es in Phenol und Dextrose:

$$C_6H_{11}(OC_6H_5)O_5 + H_2O = HO.C_6H_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Ester des Phenyls mit unorganischen Säuren.

(68) Sulfate des Phenyls. Von diesen sollten zwei existiren, der normale und der saure Ester; dieselben lassen sich aber nicht in ähnlicher

[1]) Henry, Ann. Chim. Phys. (5) **30**, 266. [2]) Burz, Zeitschr. Chem. 1869, 165; Lippmann, ibid. 447. [3]) Weddige, Journ. prakt. Chem. (2) **24**, 241. [4]) A. Michael, Jahresb. 1879, 858. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2510.

Weise wie die entsprechenden Aethylverbindungen darstellen; denn Phenyljodid (Jodbenzol) wirkt nicht auf Silbersulfat ein, und durch Schwefelsäure wird Phenol in Sulfonsäuren übergeführt. Es erschien daher sehr zweifelhaft, ob es gelingen werde, ein Sulfat des Phenyls darzustellen, bis Baumann fand, dass im Harn der Pflanzenfresser, und in kleinerer Menge auch in dem des Menschen und des Hundes, das Kaliumsalz einer Säure enthalten ist, welche er erst für eine Phenolsulfonsäure hielt, aber bald als Phenylschwefelsäure, $SO_4(C_6H_5)H$, erkannte. Er beobachtete ferner, dass die Menge desselben sich bedeutend vermehrt, wenn Phenol innerlich gegeben wird, und dass bei genügender Menge die Sulfate aus dem Harn verschwinden. Es gelang ihm dann, die Phenylschwefelsäure künstlich darzustellen [1]).

Ihr Kaliumsalz erhält man, indem man 100 Thle. Phenol mit 60 Thln. Aetzkali und 80 bis 90 Thln. Wasser zusammenbringt, und wenn die Lösung auf 60⁰ bis 70⁰ erkaltet ist, 125 Thle. fein gepulvertes Kaliumdisulfat allmälig einträgt. Die Masse wird dann unter häufigem Schütteln 8 bis 10 Stunden auf derselben Temperatur erhalten, worauf man mit siedendem Alkohol von 95 Proc. auszieht und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Salz aus Weingeist umkrystallisirt. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$C_6H_5.OK + O\Big\langle\begin{matrix}SO_2.OK\\SO_2.OK\end{matrix} = SO_2(OK)_2 + C_6H_5O.SO_2.OK.$$

Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, welche sich fettig anfühlen; aus warmem Weingeist von 60⁰ erhält man es in wasserhellen, rhombischen Tafeln. Bei 15⁰ löst es sich in 7 Thln. Wasser; in kaltem, absolutem Alkohol ist es kaum, in kochendem etwas leichter löslich.

An feuchter Luft zerfällt es, zuweilen schon nach einigen Minuten, in Phenol und saures Kaliumsulfat. Dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn man es einige Stunden mit Wasser über 100⁰ erhitzt oder mit verdünnter Salzsäure einige Minuten erwärmt. Gegen Alkalien ist es dagegen sehr beständig und wird von Aetzkali selbst bei 150⁰ nur allmälig angegriffen. Erhitzt man es bei Abschluss aller Feuchtigkeit auf 150⁰ bis 160⁰, so geht es in das isomere Kaliumparaphenolsulfonat, $C_6H_4(OH)SO_3K$, über.

Die freie Phenylschwefelsäure ist so unbeständig, dass sie sich in wässeriger oder alkoholischer Lösung nur kurze Zeit hält.

Phosphate des Phenyls. Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Phenol bilden sich Mono- und Diphenylphosphorsäure, welche man mit Hülfe ihrer Kupfersalze trennen kann, da das der ersteren viel schwerer löslich ist als das der letzteren [2]).

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 54, 1715; 11, 1907. [2]) Rembold, Zeitschr. Chem. 1866, 651.

Monophenylphosphorsäure, $PO(OC_6H_5)(OH)_2$, krystallisirt in derben Nadeln, welche leicht in Wasser und Weingeist löslich sind und bei 97° bis 98° schmelzen. Bei der Destillation zerfällt sie in Phenol und Metaphosphorsäure.

Diphenylphosphorsäure, $PO(OC_6H_5)_2OH$, bildet Krystalle, welche bei 50° schmelzen, schwer in Wasser und leicht in Weingeist löslich sind. Sie hat grosse Neigung, im überschmolzenen Zustande zu bleiben, weshalb sie früher als eine ölige Flüssigkeit beschrieben wurde [1]). Die Chloride dieser Säuren entstehen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol; sie lassen sich durch fractionirte Destillation trennen.

Phenylphosphorsäurechlorid, $PO(OC_6H_5)Cl_2$, ist eine schwere, stark lichtbrechende, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 241° bis 243° siedet und von Wasser leicht zersetzt wird.

Diphenylphosphorsäurechlorid, $PO(OC_6H_5)_2Cl$, ist eine dicke Flüssigkeit, welche bei 314° bis 316° siedet, ähnlich wie die vorhergehende Verbindung riecht und von Wasser und verdünnten Alkalien in der Kälte nur langsam angegriffen wird [2]).

Normales Phenylphosphat, $PO(OC_6H_5)_3$, bildet sich neben Chlorbenzol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol [3]):

$$4\,C_6H_5.OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + PO(OC_6H_5)_3 + 4\,HCl.$$

Es krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 45° schmelzen (Jacobsen), ist leicht in Weingeist und Aether löslich und lässt sich ohne Veränderung aus concentrirter Schwefelsäure umkrystallisiren.

Phenylcarbonat, $CO(OC_6H_5)_2$, entsteht, wenn man Phenol mit Carbonylchlorid auf 140° bis 150° erhitzt. Es krystallisirt aus Weingeist in seideglänzenden Nadeln, welche bei 78° schmelzen [4]).

Phenyläthylcarbonat, $CO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_6H_5\end{cases}$, bildet sich durch Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf Kaliumphenat, sowie durch die von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Phenol und Aethylcarbonat [5]). Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 234° siedet [6]).

Phenylcarbamat, $CO(NH_2)OC_6H_5$. Bei der Darstellung des Carbonates bildet sich auch Phenylchlorocarbonat, welches bei der Destillation des Products zuerst übergeht, aber noch nicht rein erhalten wurde. Leitet man Ammoniak in seine ätherische Lösung, so scheidet sich Salmiak aus und beim Verdunsten des Aethers krystallisirt Phenylcarbamat in Blättchen, welche bei 141° schmelzen und leicht in heissem, schwer

1) Rapp, Ann. Chem. Pharm. **224**, 156. 2) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1519. 3) Scrugham, Ann. Chem. Pharm. **92**, 317. 4) Kempf, Journ. prakt. Chem. (2) **1**, 404. 5) Pawlewsky, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1205. 6) Fatianow, Jahresb. Chem. 1864, 477.

in kaltem Wasser löslich sind. Erhitzt man es mit Ammoniak auf 140°, so bilden sich Phenol und Harnstoff (Kempf).

Ester des Phenyls mit organischen Säuren.

(69) Phenylorthoformiat, $CH(OC_6H_5)_3$, entsteht neben Salicylaldehyd, Parabenzaldehyd und anderen Producten, wenn man eine alkalische Phenollösung mit Chloroform erhitzt. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen Nadeln, welche bei 71·5° schmelzen und nur unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destilliren.

Selbst durch längeres Kochen mit Alkalien wird es nicht verseift, von Säuren aber mit grosser Leichtigkeit in Phenol und Ameisensäure zerlegt [1]).

Phenylacetat, $C_2H_3O_2.C_6H_5$, erhielt Cahours durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenol [2]) und Scrugham durch Erhitzen von Phenylphosphat mit Kaliumacetat und Weingeist [3]). Es entsteht auch beim Kochen von Phenol mit Acetamid [4]) und wenn man Phenol mit Bleiacetat und Schwefelkohlenstoff auf 170° erhitzt [5]):

$$4\,C_6H_5.OH + 2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + CS_2$$
$$= 4\,C_6H_5.C_2H_3O_2 + 2\,PbS + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Phenylacetat ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 193° siedet (Perkin und Hodgkinson) und dasselbe Brechungsvermögen, wie das gewöhnliche Natronglas hat, weshalb, wenn man eine Röhre aus solchem Glas in die Flüssigkeit taucht, sie unsichtbar wird (Broughton). Natrium wirkt heftig darauf ein unter Bildung von Essigsäure, Essigäther, Phenol, Salicylsäure und zweier krystallinischer Körper, $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{18}H_{14}O_4$, die noch nicht näher untersucht sind [6]).

Phenylchloracetat, $C_2H_2ClO_2.C_6H_5$, erhielt Prevost durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol. Es ist leicht löslich in Weingeist und krystallisirt in Nadeln, die bei 40·2° schmelzen und ohne Zersetzung bei 230° bis 235° destilliren. Erhitzt man es mit alkoholischem Ammoniak, so bildet sich Phenylamidoacetat, $C_2H_2(NH_2)O_2.C_6H_5$, welches in Nadeln krystallisirt, die schwach sauer reagiren und in Wasser, aber kaum in Weingeist löslich sind [7]).

Phenylglycolsäure, $C_6H_5OCH_2.CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Natriumphenat auf Chloressigsäure [8]). Am besten erhält man sie, indem man die wässerige Lösung von Natriumchloracetat und Natriumphenat eindampft, bis die Masse ganz dickflüssig geworden ist.

[1]) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2685. [2]) Ann. Chem. Pharm. 92, 316. [3]) Ibid. 92, 317. [4]) Guareschi, ibid. 171, 142. [5]) Broughton, ibid. Suppl. 4, 121. [6]) Perkin u. Hodgkinson, Journ. Chem. Soc. 1880, 1, 487. [7]) Journ. prakt. Chem. (2) 4, 579. [8]) Heintz, Jahresb. 1859, 361; Giacosa, Journ. prakt. Chem. (2) 19, 369.

Sie ist in kaltem Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln, welche sauer und bitter schmecken und eigenthümlich riechen. Sie schmilzt bei 96° und siedet unter geringer Zersetzung bei 285°. Die Phenyloxyessigsäure ist nicht giftig, aber sie wirkt stark antiseptisch [1]). Sie bildet Salze, welche gut krystallisiren.

Aethylphenylglycolat, $C_6H_5.OCH_2.CO_2.C_2H_5$, erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heisse alkoholische Lösung der Säure. Es ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, aber haftenden Geruch hat und bei 251° siedet.

Der Methylester ist ein ganz ähnlicher Körper, welcher bei 245° kocht (Fritzsche).

Phenylmilchsäure, $CH_3.CH(OC_6H_5)CO_2H$, gewinnt man analog der vorhergehenden Säure aus α-Chlorpropionsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 112° bis 113° schmelzen. Ihr Aethylester ist eine ähnlich wie Chloroform riechende Flüssigkeit, die bei 243° bis 244° siedet.

Phenyloxalat, $C_2O_2(OC_6H_5)_2$, entsteht, wenn Phenol mit wasserfreier Oxalsäure und Phosphoroxychlorid erhitzt wird:

$$2C_6H_5.OH + C_2O_4H_2 + POCl_3$$
$$= C_2O_4(C_6H_5)_2 + PO_3H + 3HCl.$$

Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen Prismen, ist in Wasser unlöslich, wird aber beim längeren Kochen damit, schneller in Gegenwart von Alkalien oder Säuren zersetzt [2]).

Destillirt man ein Gemisch von einem Molecül wasserfreier Oxalsäure und zwei Molecülen Phenol, so erhält man dünne, glänzende Blättchen, welche bei 126° bis 127° schmelzen. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man die zwei Verbindungen in Eisessig auflöst. Er destillirt zwischen 150° bis 180°, wobei ein Theil in Ameisensäure und Phenol zerfällt. Wasser und Weingeist zerlegen ihn in seine Bestandtheile. Seine empirische Zusammensetzung ist $C_2H_2O_4 + 2C_6H_6O$. Derselbe ist als saurer Phenylester der Orthoxalsäure, $C_2(OH)_6$, anzusehen [3]):

$$\begin{array}{c}(HO)_2COC_6H_5\\ |\\ (HO)_2COC_6H_5.\end{array}$$

Phenylsuccinat, $C_4H_4O_2(OC_6H_5)_2$, entsteht beim Erwärmen von Phenol mit Succinylchlorid. Es ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus siedendem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 118° und siedet ohne Zersetzung bei 330° [4]).

[1]) Fritzsche, Journ. prakt. Chem. (2) 20, 269. [2]) Nencki, ibid. (2) 25, 282. [3]) Claparède u. Smith, Journ. Chem. Soc. 1883, 1, 358; Staub u. Smith, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1740. [4]) Weselsky, ibid. 2, 518.

Chlorsubstitutionsproducte des Phenols.

(70) Monochlorphenole, $C_6H_4Cl(OH)$. Durch Einwirkung von Chlor auf Phenol entsteht Parachlorphenol neben weniger der Orthoverbindung [1]). Dieselben, sowie Metachlorphenol, werden auch durch die Diazoreaction aus den entsprechenden Chloranilinen [2]), sowie den Amidophenolen erhalten [3]).

Orthochlorphenol entsteht auch neben α- und γ-Dichlorphenol und Trichlorphenol durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf eine wässerige Phenollösung [4]). Es ist eine Flüssigkeit, welche einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch hat, bei 175° bis 176° siedet und bei starkem Abkühlen in Krystallen erstarrt, welche bei 7° schmelzen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid geht es in Orthodichlorbenzol über.

Metachlorphenol krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 48° [5]) und siedet bei 214°.

Parachlorphenol entsteht, ausser den oben erwähnten Reactionen, auch durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenol [6]):

$$C_6H_5.OH + SO_2Cl_2 = C_6H_4Cl.OH + SO_2 + HCl.$$

Es bildet Krystalle, welche bei 37° schmelzen, siedet bei 217° und hat einen schwachen, aber unangenehmen und sehr anhaftenden Geruch.

α-Dichlorphenol, $C_6H_3Cl_2(OH)$, wurde von Laurent durch Einwirkung von Chlor auf Phenol erhalten und *Acide chlorophènesique* genannt [7]). Es wurde dann von F. Fischer näher untersucht, welcher es durch mehrtägiges Einleiten von Chlor in Phenol und Fractionirung des Products gewann [8]). Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Benzol in langen, sechsseitigen Nadeln, welche unangenehm anhaftend riechen, bei 43° schmelzen und bei 209° bis 210° sieden. Seine Lösung in verdünntem Weingeist reagirt sauer, und beim Kochen mit Wasser zersetzt es Carbonate, während seine Salze in der Kälte durch Kohlendioxid fast vollständig zersetzt werden. Phosphorpentachlorid führt es in das asymmetrische Trichlorbenzol über.

Man kennt noch zwei andere Dichlorphenole, welche aus Dichloramidophenolen erhalten worden sind:

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
β-Dichlorphenol [9]),	dünne Nadeln	54° bis 55°	—
γ-Dichlorphenol [10]),	feine Nadeln	65	218° bis 220°

[1]) Faust u. Müller, Ann. Chem. Pharm. 173, 303. [2]) Beilstein u. Kurbatow, ibid. 176. [3]) Schmitt, Ber. deutsch. chem. Ges. 1, 67. [4]) Chandelon, ibid. 16, 1479. [5]) Uhlemann, ibid. 11, 1161. [6]) Dubois, Zeitschr. Chem. 1866, 705; 1867, 205. [7]) Ann. Chim. Phys. 63, 27. [8]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 180. [9]) Hirsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1981. [10]) Seifart, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 203.

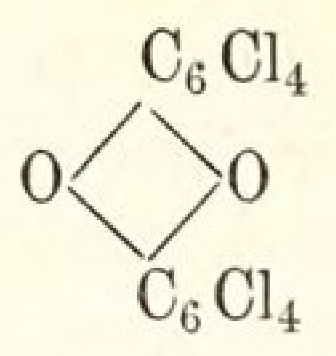
Trichlorphenol, $C_6H_2Cl_3(OH)$, wurde ebenfalls von Laurent entdeckt und *Acide chlorphènisique* genannt[1]; es entsteht nicht nur durch Einwirkung von Chlor auf Phenol, sondern auch auf Anilin[2], Indigo-[3] und andere aromatische Verbindungen. Um es darzustellen, leitet man Chlor in Phenol zuletzt unter Erwärmen ein, bis der Schmelzpunkt auf etwa 67° gestiegen ist und isolirt die reine Verbindung durch fractionirte Destillation[4]. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 67° bis 68° schmelzen, siedet bei 243·5° bis 244·5° und reagirt sauer. Seine Salze sind in Wasser schwer löslich.

Ein isomeres Trichlorphenol ist aus Trichloramidophenol erhalten worden; es schmilzt bei 54·1° bis 54·5° und siedet bei 248·5° bis 249·5°[5].

Perchlorphenol, $C_6Cl_5(OH)$, erhielt Erdmann durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Isatin und auf Trichlorphenol (Chlorindoptensäure) und bezeichnete es als gechlorte Indoptensäure[6]. Laurent, welcher es ebenfalls aus Isatin darstellte, nannte es *Acide chlorphènusique*[7]. Man erhält es auch durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenol[8] oder besser, indem man Chlor in ein Gemenge von 3 Thln. Phenol und 1 Thl. Antimontrichlorid bei 100° bis 110° anhaltend einleitet, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, worauf man das Antimonchlorid in starker Salzsäure löst, den Rückstand in kochender Sodalösung aufnimmt, dann durch Salzsäure fällt, und das ausgeschiedene Perchlorphenol durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Ligroïn reinigt[9]. Es krystallisirt in rhombischen Prismen, welche bei 187° schmelzen und leicht in Weingeist löslich sind; die Lösung reagirt sauer. Es riecht erst beim Erhitzen stechend und reizt zum Husten; sein Staub erregt heftiges Niesen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in weissen Nadeln; es kommt aber erst bei hoher Temperatur ins Kochen, wobei es sich unter Abgabe von Salzsäure zersetzt und das unten beschriebene Perchlorphenylenoxid entsteht. Phosphorpentachlorid verwandelt es in Perchlorbenzol. Seine Salze sind meistens in Wasser schwer löslich.

Kaliumperchlorphenat, C_6Cl_5OK, krystallisirt aus concentrirter Kalilauge in diamantglänzenden Prismen. Bei hoher Temperatur zerfällt es in Kaliumchlorid und Perchlorphenylenoxid, $(C_6Cl_4)_2O_2$, welches in Weingeist und Aether kaum löslich ist und aus heissem Nitrobenzol in breiten, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt gegen 320° und siedet erst weiter über dem Siedepunkte des Quecksilbers. Seine Constitution ist wahrscheinlich die folgende:

[1] Ann. Chim. Phys. (3) **3**, 206. [2] Ann. Chem. Pharm. **53**, 8. [3] Erdmann, Journ. prakt. Chem. **19**, 332; **22**, 276; **25**, 472. [4] Faust, Ann. Chem. Pharm. **149**, 149. [5] Hirsch, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1908. [6] Journ. prakt. Chem. **22**, 272. [7] Ann. Chim. Phys. (3) **3**, 497. [8] Schützenberger, Bull. Soc. Chim. **4**, 102. [9] Merz und Weith, Ber. deutsch. Ges. **5**, 458.



Perchlorphenolchlorid, $C_6Cl_5(OH)Cl_2$, entsteht durch anhaltende Einwirkung von Chlor auf Acetmetachloranilid, $C_6H_4Cl.N(C_2H_3O)H$, und krystallisirt aus Ligroïn in grossen, dicken Prismen, welche bei 78·5⁰ bis 80⁰ schmelzen. Erhitzt man es mit absolutem Alkohol auf 230⁰, so geht es in Perchlorphenol über [1]).

Bromsubstitutionsproducte des Phenols.

(71) Monobromphenole, $C_6H_4Br(OH)$, entstehen in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Chlorphenole.

Orthobromphenol ist eine ölige Flüssigkeit, welche unangenehm, stark anhaftend riecht und bei 194⁰ bis 195⁰ siedet [2]).

Metabromphenol krystallisirt in Blättern, schmilzt bei 33⁰ und siedet bei 236·5⁰; es riecht nicht so unangenehm als die Orthoverbindung [3]).

Parabromphenol krystallisirt aus Chloroform in grossen, dem Alaun ähnlichen Krystallen, welche bei 63⁰ bis 64⁰ schmelzen; es ist leicht in Weingeist löslich und siedet bei 238⁰ [4]).

	Schmelzpunkt
Dibromphenol [5]), $C_6H_3Br_2(OH)$, schneeweisse Krystalle .	40⁰
Tribromphenol [6]), $C_6H_2Br_3(OH)$, sehr lange, haarfeine Nadeln	95⁰
Tetrabromphenol [7]), $C_6HBr_4(OH)$, Nadeln	120⁰
Pentabromphenol [8]), $C_6Br_5(OH)$, Nadeln	225⁰

Dieselben sind alle durch directe Bromirung des Phenols gewonnen worden. Eigenthümlich ist, dass in den drei letzten der Wasserstoff des Hydroxyls leicht durch Brom ersetzt werden kann, wodurch folgende Verbindungen entstehen:

Tribromphenolbromid, $C_6H_2Br_3(OBr)$, entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von Phenol oder besser Salicylsäure, $C_6H_4(OH)CO_2H$, mit starkem Bromwasser versetzt. Der so erhaltene Niederschlag krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in citronengelben Blättchen, welche von wässerigen Alkalien selbst beim Kochen nicht angegriffen werden. Löst man aber in Benzol und setzt Kalilauge oder Ammoniak zu, so entsteht

1) Beilstein, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2182. 2) Fittig u. Mager, ibid. **8**, 362. 3) Wurster u. Nölting, ibid. **7**, 905; Fittig u. Mager, loc. cit. 4) Hübner u. Brenken, ibid. **6**, 171; Fittig u. Mager, ibid. **7**, 1176. 5) Körner, Ann. Chem. Pharm. **137**, 205. 6) Laurent, ibid. **43**, 212; Körner, loc. cit. 7) Körner, loc. cit. 209. 8) Körner, loc. cit. 210.

Tribromphenol. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure geht es in das isomere Tetrabromphenol über [1]).

Tetrabromphenolbromid, $C_6HBr_4(OBr)$, wird erhalten, indem man Tetrabromphenol in Kalilauge löst, worauf man Salzsäure und dann rasch einen Ueberschuss von Bromwasser zusetzt. Es krystallisirt aus Chloroform in gelben, monoklinen Tafeln; kochender Alkohol verwandelt es in Tetrabromphenol und beim Erhitzen mit Schwefelsäure geht es in Pentabromphenol über.

Hexbromphenol oder Perbromphenolbromid, $C_6Br_5(OBr)$, entsteht aus Pentabromphenol, ähnlich wie die vorhergehende Verbindung, und bildet gelbe Krystallkörner, welche in kaltem Alkohol unlöslich sind und durch kochenden wieder in Pentabromphenol verwandelt werden (Benedikt).

Jodsubstitutionsproducte des Phenols.

(72) Monojodphenole, $C_6H_4J(OH)$. Ueber dieselben finden sich verschiedene, aber nicht übereinstimmende Angaben. Nach Körner [2]) erhält man die Paraverbindung neben wenig der Orthoverbindung und Trijodphenol, wenn man Phenol, Jod und Jodsäure in verdünnter Kalilauge löst und dann Salzsäure zusetzt:

$$5\,C_6H_5.OH + 2\,J_2 + HJO_3 = 5\,C_6H_4J.OH + 3\,H_2O.$$

Lobanow fand, dass sich hierbei ausserdem noch die Metaverbindung bildet. Destillirt man das Product mit Wasserdampf, so geht zuerst das flüssige Orthojodphenol über, dann das feste Metajodphenol, während das Parajodphenol in dem überdestillirten Wasser und der rückständigen Lösung enthalten ist, welche man mit Aetzkali versetzt, abdampft und den Rückstand mit Salzsäure zersetzt [3]).

Bringt man trockenes Natriumphenat mit Jod und reinem Schwefelkohlenstoff zusammen, so entsteht nur Orthojodphenol, neben β-Dijodphenol und Trijodphenol [4]).

Orthojodphenol ist nach Lobanow eine Flüssigkeit, welche noch nicht bei — 23° erstarrt; bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure wird es zersetzt und durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in Pyrocatechin verwandelt (Körner). Nölting und Wrzesinski fanden dagegen, dass Orthojodphenol, welches sie mittelst der Diazoreaction aus Orthonitrophenol darstellten, schöne Krystalle bildet, welche bei 43° schmelzen [5]).

[1]) Benedikt, Liebig's Ann. **199**, 128. Monatsh. Chem. **1**, 360. [2]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 211; Jahresb. 1867, 615; ibid. 1875, 356. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1251. [4]) Schall, ibid. **16**, 1897. [5]) Ibid. **8**, 820.

Metajodphenol bildet glänzende, flache Nadeln, welche bei 64^0 bis 66^0 schmelzen (Lobanow), und wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Resorcin übergeführt (Körner).

Parajodphenol wurde zuerst von Griess aus Parajodanilin erhalten [1]). Es entsteht auch durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenol [2]) und krystallisirt aus Weingeist in grossen, sechsseitigen Tafeln und aus Schwefelkohlenstoff in dicken, kurzen Prismen, welche bei 89^0 schmelzen (Lobanow). Schmilzt man es mit Aetzkali bei 165^0, so geht es in Hydrochinon (Körner), bei höherer Temperatur aber in Resorcin über (Nölting und Wrzesinski).

	Schmelzpunkt
[3]) α-Dijodphenol, $C_6H_3J_2(OH)$, Krystalle . .	150^0
β-Dijodphenol, $C_6H_3J_2(OH)$, Krystalle . .	68
[4]) Trijodphenol, $C_6H_2J_3(OH)$, Nadeln . . .	156

Nitrosubstitutionsproducte des Phenols.

(73) Mononitrophenole, $C_6H_4(NO_2)OH$. Fritzsche erhielt 1839 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo einen eigenthümlich riechenden, flüchtigen, gelben, krystallinischen Körper, welchen er später identisch mit Hofmann's Nitrophenol erkannte, das derselbe durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin, und von Salpetersäure auf Phenol erhalten hatte [5]). Später fand Fritzsche, dass bei der letzteren Reaction zwei isomere Körper entstehen, von welchen die Nitrophensäure leicht mit Wasserdampf sich verflüchtigt, die Isonitrophensäure aber nicht [6]). Beide wurden später als flüchtiges und nicht flüchtiges Nitrophenol unterschieden, bis man erkannte, dass das erstere die Ortho- und das zweite die Paraverbindung ist.

Um sie darzustellen, trägt man in ein durch Wasser abgekühltes Gemisch von zwei Theilen Salpetersäure vom specif. Gew. 1·34 und vier Theilen Wasser nach und nach einen Theil reines Phenol ein, rührt um und trennt nach einiger Zeit das schwere Oel von der wässerigen Lösung, wäscht es mit Wasser und destillirt im Dampfstrome, so lange als das Destillat noch gelb gefärbt ist. Aus dem Rückstande erhält man das Paranitrophenol durch Auskochen mit Wasser. Die Ausbeute beträgt 30 Proc. des Phenols an Orthonitrophenol und 32 Proc. an Paranitrophenol [7]). Je höher die Temperatur während der Reaction steigt, um

[1]) Zeitschr. Chem. 1865, 425. [2]) Schützenberger u. Sengenwald, Jahresb. 1862, 413. [3]) Hlasiwetz u. Weselsky, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 524. [4]) Lautemann, Ann. Chem. Pharm. **120**, 307; Schützenberger, Jahresb. 1865, 524; Körner, Ann. Chem. Pharm. **137**, 213. [5]) Ibid. **75**, 359; **103**, 347. [6]) Ibid. **110**, 150. [7]) Schmitt u. Cooke; Körner, Kekulé's Lehrb. org. Chem. **3**, 40.

so grösser ist die Menge des Orthonitrophenols, während die Paraverbindung sich vorwiegend bei niedriger Temperatur bildet [1]).

Die zwei Nitrophenole entstehen auch, neben Diazobenzolnitrat, wenn man Stickstofftrioxid in eine ätherische Lösung von Phenol leitet [2]), sowie wenn man Natriumphenat mit einer Lösung von Stickstoffperoxid in Schwefelkohlenstoff zusammenbringt (Schall).

Erwärmt man längere Zeit ein Gemisch von je 5 Thln. Phenol und Aethylnitrat mit 16 Thln. Wasser und 32 Thln. concentrirter Schwefelsäure, so erhält man 22 Proc. Orthonitrophenol und nur 0·5 Proc. Paranitrophenol [3]). Nach Fittica soll dabei noch ein viertes isomeres Nitrophenol entstehen, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Orthonitrophenol entsteht auch, wie schon erwähnt, wenn man Orthochlornitrobenzol, Orthobromnitrobenzol oder Orthodinitrobenzol mit verdünnten Alkalien erhitzt. Es ist schwer in kaltem, reichlich in heissem Wasser und leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in schwefelgelben Nadeln oder Prismen, welche eigenthümlich aromatisch riechen und bei 45⁰ schmelzen. Es siedet ohne Zersetzung bei 214⁰ und wird durch Phosphorpentachlorid der Hauptsache nach in Orthonitrophenylphosphat verwandelt, während sich nur wenig Orthochlornitrobenzol bildet.

Seine Salze, welche meistens gut krystallisiren, haben eine scharlachrothe bis orangegelbe Farbe.

Wie schon erwähnt, existirt nach Fittica [4]) ein viertes Nitrophenol. Dasselbe schmilzt bei 31⁰ und siedet bei 205⁰ bis 207⁰. Durch wiederholtes Destilliren geht es in Orthonitrophenol über; es scheint demnach ein Fall von Dimorphismus vorzuliegen.

Methylorthonitrophenat oder Nitroanisol, $C_6H_4(NO_2)OCH_3$, entsteht neben der Paraverbindung beim Nitriren von Anisol, sowie durch Erhitzen von Orthonitrophenol mit Aetzkali und Methyljodid [5]). Es ist ein gelbliches Oel, welches bei 276·5⁰ siedet, beim Abkühlen erstarrt und bei + 9⁰ schmilzt. Erhitzt man es mit Ammoniak auf 200⁰, so geht es in Orthonitroanilin über [6]).

Metanitrophenol ist durch die Diazoreaction aus Metanitroanilin erhalten worden [7]); aus der ätherischen Lösung scheidet es sich in dicken, schwefelgelben Krystallen aus, welche bei 96⁰ schmelzen. Es kann nur unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillirt werden und ist nicht mit Wasserdampf flüchtig. Seine Salze sind gelb bis orangeroth gefärbt.

Methylmetanitrophenat, $C_6H_4(NO_2)OCH_3$, krystallisirt aus Weingeist in flachen Nadeln, schmilzt bei 38⁰, siedet bei 258⁰, ist mit

1) Goldstein, Beilstein's Handb. org. Chem. 1015. 2) Weselsky, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 89. 3) Natanson, ibid. **13**, 415. 4) Journ. prakt. Chem. (2) **24**, 1. 5) Mühlhäuser, Ann. Chem. Pharm. **207**, 237. 6) Salkowski, ibid, **174**, 278. 7) Bantlin, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2100.

Wasserdampf leicht flüchtig und giebt beim Erhitzen mit Ammoniak etwas Metanitrophenol und humusähnliche Producte, aber kein Metanitroanilin [1]).

Paranitrophenol entsteht ebenfalls, wie Orthonitrophenol, aus der entsprechenden Haloïdverbindung durch Erhitzen mit Alkalien. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln oder monoklinen Prismen, welche bei 114° schmelzen und beim Erkalten wieder zu monoklinen Krystallen erstarren, welche aber dimorph mit der gewöhnlichen Form sind [2]). Es siedet fast ohne Zersetzung, ist aber mit Wasserdampf nicht flüchtig. Kocht man es mit Wasser und Baryumcarbonat, so zersetzt es letzteres rascher als die Orthoverbindung, und diese wirkt wieder leichter als Metanitrophenol [3]).

Seine gelben Salze sind weniger intensiv gefärbt als die seiner Isomeren.

Methylparanitrophenat, $C_6H_4(NO_2)OCH_3$, krystallisirt in grossen, rhombischen Prismen, schmilzt bei 51°, siedet bei 258° bis 260° und giebt beim Erhitzen mit Ammoniak Paranitroanilin [4]).

Halogensubstitutionsproducte der Mononitrophenole.

(74) Von diesen sollen nur die, welche ein Halogen enthalten, aufgeführt werden. Die erste Zahl giebt die Stellung des letzteren, die zweite die des Nitroxyls, wenn das Hydroxyl die Stellung 1 einnimmt.

			Schmelzpunkt
Chlornitrophenole	2 : 6	Gelbe Nadeln [5])	70°
	2 : 4	Weisse Nadeln [6])	110—111
	3 : 6	Citronengelbe Nadeln [7])	39
	4 : 2	Monokline Prismen [8])	86—87
Bromnitrophenole	2 : 4	Lange weisse Nadeln [9])	102
	5 : 2	Gelbe Prismen [10])	44
	4 : 6	Monokline, gelbe Prismen [11])	88

Jodnitrophenole. Von diesen sind die zwei ersten durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxid auf eine Lösung von Orthonitro-

[1]) Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 155. [2]) Lehmann, Jahresb. 1877, 549. [3]) Post und Mehrtens, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1549. [4]) Brunck, Zeitschr. Chem. 1867, 205; Willgerodt, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2632. [5]) Faust u. Müller, Ann. Chem. Pharm. 173, 309. [6]) Faust, Zeitschr. Chem. 1871, 591; Armstrong, ibid. 596; Faust u. Müller. [7]) Uhlemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1161. [8]) Faust u. Saanse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 190; Laubenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1601; Bodewig, Jahresb. Chem. 1879, 511. [9]) Brunck u. Körner, Zeitschr. Chem. 1868, 323. [10]) Laubenheimer. [11]) Brunck; Körner; Laubenheimer; Hüfner u. Brenken, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 170; Azruni, Jahresb. Chem. 1877, 547.

phenol in Eisessig erhalten worden, und das dritte wurde durch dasselbe Verfahren aus Paranitrophenol gewonnen [1]).

α-Jodorthonitrophenol,	lange, gelbe Nadeln	90— 91°
β-Jodorthonitrophenol,	kurze, gelbe Nadeln	66— 67
Jodparanitrophenol,	derbe, hellgelbe Nadeln	154—155.

Dinitrophenole, $C_6H_3(NO_2)_2OH$. Von den sechs, der Theorie nach möglichen, kennt man folgende. Die beigefügten Zahlen geben die Stellung der Nitroxyle an, mit der Annahme, dass das Hydroxyl die Stellung 1 einnimmt.

Gewöhnliches oder α-Dinitrophenol (2:4), entsteht beim Nitriren von Phenol [2]) sowohl als von der Ortho- und Paraverbindung, wodurch sich seine Constitution ergiebt [3]). Am besten erhält man es, wenn man Paranitrophenol mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure vom specif. Gew. 1·37 erwärmt [4]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichweissen, rechtwinkeligen Tafeln, welche bei 113° bis 114° schmelzen.

β-Dinitrophenol (2:6), entsteht, neben dem vorigen, beim Nitriren von Orthonitrophenol und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, hellgelben Nädelchen, welche bei 63° bis 64° schmelzen.

γ-Dinitrophenol (3:6), wird neben den zwei folgenden erhalten, wenn man Metanitrophenol mit Salpetersäure erwärmt [5]). Man trennt sie mit Hülfe ihrer Baryumsalze, und kann auch die γ-Verbindung durch Destillation im Dampfstrome von den zwei anderen scheiden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln, welche bei 104° schmelzen.

δ-Dinitrophenol (3:4), krystallisirt in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 134°.

ε-Dinitrophenol (2:3), scheidet sich aus heissem Wasser in kleinen, gelben Nadeln und aus Weingeist in dicken Krystallen aus, welche bei 144° schmelzen.

Trinitrophenole, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Man kennt jetzt drei derselben. Von diesen ist das folgende schon seit sehr langer Zeit bekannt.

Symmetrisches oder α-Trinitrophenol (2:4:6). Woulfe fand 1771, dass man durch Einwirkung von Salpetersäure mit Indigo eine Flüssigkeit erhält, welche Seide gelb färbt [6]); ähnliche Beobachtungen wurden von den anderen Chemikern gemacht, wie Quartremère Disjonval, der 1780 der Pariser Akademie eine Untersuchung über

[1]) Busch, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 462. [2]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. **43**, 213. [3]) Körner, Zeitschr. Chem. 1868, 322. [4]) Körner, Kukulé's Lehrb. **3**, 42. [5]) Bantlin, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 21; **11**, 2102; siehe auch Henriques, Liebig's Ann. **215**, 321. [6]) Phil. Trans. 1771.

Indigo vorlegte, worin er angab, dass derselbe mit Salpetersäure eine Masse bilde, welche die Haut safrangelb färbe. Dass hierbei ein bitter und sauer schmeckender Körper entsteht, erkannte Hausmann. Das Indigobitter wurde dann von Fourcroy und Vauquélin[1]) sowie von Chevreul[2]) weiter untersucht. Letzterer betrachtete es als eine Verbindung von Salpetersäure mit einer eigenthümlichen organischen Substanz. Vorher schon hatte Welter durch Behandlung von Seide mit Salpetersäure eine gelbe, krystallisirte Säure erhalten, deren Kaliumsalz in der Hitze wie Schiesspulver verpufft[3]). Liebig fand, dass Welter's Bitter identisch mit Indigobitter und Aloëbitter ist, welches Braconnot durch Erhitzen von Aloë mit Salpetersäure gewonnen hatte und nannte es Kohlenstickstoffsäure[4]), während Berzelius es als Pikrinsalpetersäure bezeichnete und Dumas ihm den jetzt allgemein gebräuchlichen Namen Pikrinsäure gab (πικρός, bitter)[5]). Uebrigens hatte Liebig schon den Namen Bittersäure vorgeschlagen, meinte aber, derselbe könne zu Verwirrungen Veranlassung geben. Laurent erhielt sie zuerst durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol, wodurch sich ergab, dass die Pikrinsäure *(Acide nitrophènisique)* Trinitrophenol ist[6]). Dasselbe ist das Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf eine grosse Anzahl von Substanzen, welche den Benzolkern enthalten, gerade wie viele Fettkörper unter diesen Umständen zu Oxalsäure oxydirt werden. Unter den ersteren liefert das Acaroïdharz (von *Xanthorrhoea hastilis)* eine sehr gute Ausbeute[7]), und früher, ehe Phenol im Grossen gewonnen wurde, benutzte man es zur Darstellung von Pikrinsäure. Dieselbe entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Orthonitrophenol, Paranitrophenol und Dinitrophenolen (2 : 4) und (2 : 6), aber nicht Metanitrophenol, wodurch ihre Constitution festgestellt ist.

Pikrinsäure gewann man früher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol; jetzt wendet man statt dessen Phenolsulfonsäure an, welche, wie schon Laurent fand, leicht in Pikrinsäure übergeht. Zu ihrer Darstellung benutzt man den Apparat, welcher zur Fabrikation von Nitrobenzol dient, beschickt ihn mit einem Gemisch gleicher Theile Phenol und concentrirter Schwefelsäure, erwärmt auf 100^0 und lässt Salpetersäure vom specif. Gew. 1·3 einfliessen. Nach dem Erkalten erstarrt das Product zu einer krystallinischen Masse, welche filtrirt oder ausgeschleudert wird, worauf man mit kaltem Wasser wäscht. Um sie weiter zu reinigen, wird sie aus Wasser, zu dem man 0·1 Proc. Schwefelsäure setzt, umkrystallisirt. Eine andere, zweckmässige Reinigungsmethode besteht darin, die rohe Säure mit Natriumcarbonat genau zu sättigen und in die heiss filtrirte Lösung einige Krystalle von Natrium-

[1]) Gehlen, N. Journ. **2**, 231. [2]) Ann. Chim. Phys. **72**, 113. [3]) Ibid. **29**, 301. [4]) Pogg. Ann. **13**, 191. [5]) Ann. Chem. Pharm. **39**, 350. [6]) Ann. Chim. Phys. [3] **3**, 221. [7]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **57**, 84.

carbonat zu legen, wodurch sich Natriumpikrat fast vollständig ausscheidet, welches man mit Salzsäure zersetzt[1]).

Die Pikrinsäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt daraus in blassgelben, glänzenden Blättern, während sie sich aus ätherischer Lösung in rhombischen Prismen ausscheidet, welche bei 122,5° schmelzen. Wenn sie vorsichtig erhitzt wird, so sublimirt sie; beim raschen Erhitzen aber zersetzt sie sich unter Verpuffung, beim Erwärmen mit Chlorkalk und Wasser liefert sie Chlorpikrin, $CCl_3(NO_2)$, und Chloranil, $C_6Cl_4O_2$. Sie schmeckt intensiv bitter, reagirt sauer und färbt thierische Faser, Haut u. s. w. echt gelb; sie wird daher, besonders da ihr Färbevermögen sehr gross ist, zum Färben von Wolle, Seide und Leder verwendet, entweder allein, oder in Verbindung mit rothen oder blauen Farbstoffen, um orange, grau u. s. w. zu färben. Da sie sich auf Pflanzenfaser nicht fixirt, so benutzt man sie auch, um diese von Wolle und Seide zu unterscheiden und deren Anwesenheit in gemischten Geweben zu erkennen, indem man sie einige Zeit in eine heisse Lösung der Säure eintaucht, mit Wasser wäscht und dann mit dem Mikroskop untersucht.

Die Pikrinsäure lässt sich durch ihren bitteren Geschmack, sowie durch ihr Verhalten gegen Wolle oder Seide erkennen, am besten aber, indem man zu der Lösung ammoniakalisches Kupfersulfat setzt, welches einen grünlichen Niederschlag erzeugt, der noch bei einer Verdünnung von 1 in 5000 wahrnehmbar ist (C. Lea). Erwärmt man eine Lösung von Pikrinsäure mit Ammoniak und Kaliumcyanid, so färbt sie sich tief roth, indem sich Isopurpursäure bildet (s. u). Wie mit Benzol (§. 49) vereinigt sich Pikrinsäure auch mit anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Verbindungen, von denen sich viele durch ihre Krystallform oder Farbe auszeichnen. Man benutzt dieselben häufig zur Erkennung oder auch Trennung solcher Kohlenwasserstoffe. Alle diese Verbindungen werden durch Ammoniak und einige auch durch Weingeist zersetzt; andere lassen sich aus letzterem ohne Zersetzung umkrystallisiren, wie die Naphtalinverbindung $C_{10}H_8 + C_6H_3(NO_2)_3O$, welche in goldgelben, zu Sternen vereinigten Nadeln krystallisirt, die bei 149° schmelzen. Diese charakteristische Verbindung kann benutzt werden, um Pikrinsäure von ähnlichen Nitroverbindungen zu unterscheiden.

Pikrinsäure ist giftig; Kaninchen und Hunde werden durch eine Gabe von 0·06 bis 0·6 g unter Convulsionen und Betäubung getödtet. Es wird angegeben, dass man sie zuweilen Bier zugesetzt, wobei zu bemerken ist, dass 0·012 g genügt, um einem Liter Bier eine unerträgliche Bitterkeit zu verleihen. Um es auf Pikrinsäure zu prüfen, erwärmt man es und taucht etwa weisses Wollengarn ein; färbt es sich gelb, so behandelt man es nach dem Waschen mit Wasser mit Ammoniak, concentrirt die Lösung auf dem Wasserbade und setzt etwas Kaliumcyanid zu. Man

[1]) Carey Lea, Journ. prakt. Chem. 86, 186.

kann auch einige Cubikcentimeter des Bieres mit dem halben Raumtheile Amylalkohol ausschütteln, welche die Pikrinsäure aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand wie oben geprüft [1]).

Wöhler machte 1828 die merkwürdige Beobachtung, dass beim Kochen von Pikrinsäure mit Wasser und Aetzbaryt sich Blausäure bildet [2]). Dieselbe war fast ganz in Vergessenheit gerathen, wohl weil sie bei der sonst so grossen Beständigkeit der Benzolderivate unwahrscheinlich erschien, bis Hübner und Post darauf aufmerksam machten und sie bestätigten. Dieselben fanden ferner, dass sogar Dinitrobenzol beim Kochen mit Kalilauge Blausäure liefert, und sie auch entsteht, wenn man Nitrobenzol kurze Zeit mit Aetzkali schmilzt [3]).

(75) Pikrate. Die Pikrinsäure bildet Salze, welche gelb gefärbt sind, meistens gut krystallisiren und explosiv sind.

Kaliumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OK$, krystallisirt in langen, gelben, glänzenden, vierseitigen Nadeln, welche aus einer verdünnten Lösung erhalten, bald roth, bald grün erscheinen (Liebig). Es löst sich in 260 Thln. Wasser von 15° und in 14 Thln. beim Kochpunkt. In Weingeist ist es nicht löslich. Wegen seiner Schwerlöslichkeit benutzte man Pikrinsäure früher als Reagens für Kaliumsalze. Beim Erhitzen färbt es sich roth und explodirt dann wie Schiesspulver; unter dem Hammer detonirt es heftig. Man benutzt es mit Salpeter gemischt als Sprengmittel.

Natriumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3ONa$, bildet gelbe Nadeln, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur schon in etwa 12 Thln. Wasser lösen, aber, wie schon erwähnt, durch Zusatz von Soda zum grösseren Theil abgeschieden werden.

Ammoniumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$, ist in Wasser schwer und in Weingeist noch weniger löslich und krystallisirt in rhombischen Blättchen. Man benutzt es, mit den Nitraten des Baryums, Strontiums u. s. w. gemischt, für bengalische Feuer. Brugère's Pikratpulver besteht aus 54 Thln. dieses Salzes und 46 Thln. Salpeter; 2·6 g desselben sollen soviel leisten als 5·5 g Schiesspulver. Nach Abel eignet sich dieses Gemisch als Sprengladung für Granaten.

Silberpikrat, $C_6H_2(NO_2)OAg + H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, glänzenden Nadeln, welche sich bei 15° in 113 Thln. Wasser lösen [4]).

Bleipikrat, $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb + H_2O$, krystallisirt in braunen Nadeln, welche sich bei 15° in 113 Thln. Wasser lösen. Man benutzt es, statt Kaliumpikrat, mit Salpeter gemischt als Sprengmittel.

Methylpikrat oder Trinitroanisol, $C_6H_2(NO_2)_3OCH_3$, erhielt Cahours durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Anisol

1) Vitali, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 83. 2) Pogg. Ann. 13, 488.
3) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 408. 4) Post u. Mehrtens, ibid. 8, 1549.

(§. 66); es entsteht auch durch Einwirkung von Methyljodid auf Silberpikrat und krystallisirt in gelben monoklinen Tafeln, welche bei 64° schmelzen.

Aethylpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5$, bildet sich in ähnlicher Weise, wie der Methylester [1]) und wenn man Aetzkali zu einer Lösung von Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid) in absolutem Alkohol setzt [2]). Es krystallisirt in langen, fast farblosen Nadeln, welche bei 78·5° schmelzen; beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht es, wie der Methylester in Trinitranilin über [3]).

Phenylpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OC_6H_5$, entsteht der vorhergehenden Verbindung ähnlich, unter Anwendung von Kaliumphenat und krystallisirt in farblosen Nadeln (Willgerodt).

Trinitrophenylacetat, $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_3O$, bildet sich beim Kochen von Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid und scheidet sich aus Aether in dunkelgelben Krystallen ab, welche bei 75° bis 76° schmelzen [4]).

(76) Pikrylchlorid oder Chlortrinitrobenzol, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, wurde zuerst von Pisani durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure gewonnen und *Chlorure de picryle* genannt, weil er fand, dass es, anderen Säurechloriden ähnlich, durch Wasser in Salzsäure und Pikrinsäure zerlegt wird [5]). Nach Clemm aber ist letztere Beobachtung nicht richtig; Pisani's Product enthielt ohne Zweifel noch freie Pikrinsäure, die natürlich bei Einwirkung von Wasser in Lösung geht, während die reine Verbindung selbst von kochendem Wasser nicht angegriffen wird [6]).

Chlortrinitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen Nadeln und aus Aether in bernsteingelben, monoklinen Tafeln [7]), welche bei 83° schmelzen. Kocht man es mit Sodalösung, so geht es in Pikrinsäure über, und wässeriges Ammoniak verwandelt es beim Erhitzen in Trinitroanilin oder Pikramid, $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$.

Pikrylchlorid bildet wie Pikrinsäure, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen, welche gut krystallisiren [8]). Die Benzolverbindung $C_6H_2(NO_2)_3Cl + C_6H_6$, krystallisirt in grossen, blassgelben Prismen, welche an der Luft das Krystallbenzol sehr rasch verlieren [9]).

Isopurpursäure oder Pikrocyaminsäure, $C_8H_5N_5O_6$, ist im freien Zustande ebenso wenig bekannt, wie die isomere Purpursäure (Bd. 3, §. 726); aber man kennt verschiedene Salze, welche grosse Aehnlichkeit mit den Purpuraten haben.

[1]) H. Müller u. Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **141**, 80. [2]) Willgerodt, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1277. [3]) Salkowski, Ann. Chem Pharm. **174**, 259. [4]) Tomassi und David, ibid. **169**, 167. [5]) Compt. rend. **39**, 852; Ann. Chem. Pharm. **92**, 326. [6]) Journ. prakt. Chem. [2] **1**, 145. [7]) Bodewig, Jahresb. 1879, 394. [8]) Liebermann und Palm, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 377. [9]) Mertens, ibid. **11**, 844.

Kaliumisopurpurat, $C_8H_4KN_5O_6$, entsteht, wenn man Pikrinsäure mit Wasser und Kaliumcyanid erwärmt[1]:

$$C_6H_3N_3O_7 + 3KCN + 2H_2O = C_8H_4KN_5O_6 + K_2CO_3 + NH_3.$$

Es krystallisirt in braunrothen Schuppen mit grünem Metallglanz und ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem mit schön rother Farbe löslich; beim Erhitzen oder in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure explodirt es. Setzt man eine Säure zu der wässerigen Lösung, so färbt sie sich braungelb, und es entwickelt sich ein stechender Geruch, wobei sich braune Flocken ausscheiden. Verdampft man die Lösung, so bleibt eine braungelbe, amorphe Masse zurück.

Ammoniumisopurpurat, $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$, erhält man durch Zusatz von Salmiak zu der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes. Es bildet kleine braunrothe Krystalle mit grünem Metallglanz, welche sich optisch und krystallographisch wie Murexid (Ammoniumpurpurat) verhalten. Es wird als Farbstoff für Wolle und Seide benutzt und findet sich im Handel unter dem Namen *Grénat soluble.*

β-Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ (3:4:6), entsteht beim Nitriren von γ- und δ-Dinitrophenol und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen atlasglänzenden Nädelchen oder Schüppchen, welche bei 96° schmelzen. Das Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3OK$, bildet hellrothe, stark glänzende Krystalle, welche in Wasser schwer mit hellgelber Farbe löslich sind.

γ-Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ (2:3:6), entsteht aus γ- und ε-Dinitrophenol und bildet weisse Nadeln, welche bei 117° bis 118° schmelzen. Das in Wasser leicht lösliche Kaliumsalz bildet prachtvolle rothe Nadeln; seine wässerige Lösung färbt Wolle und Seide schön orange.

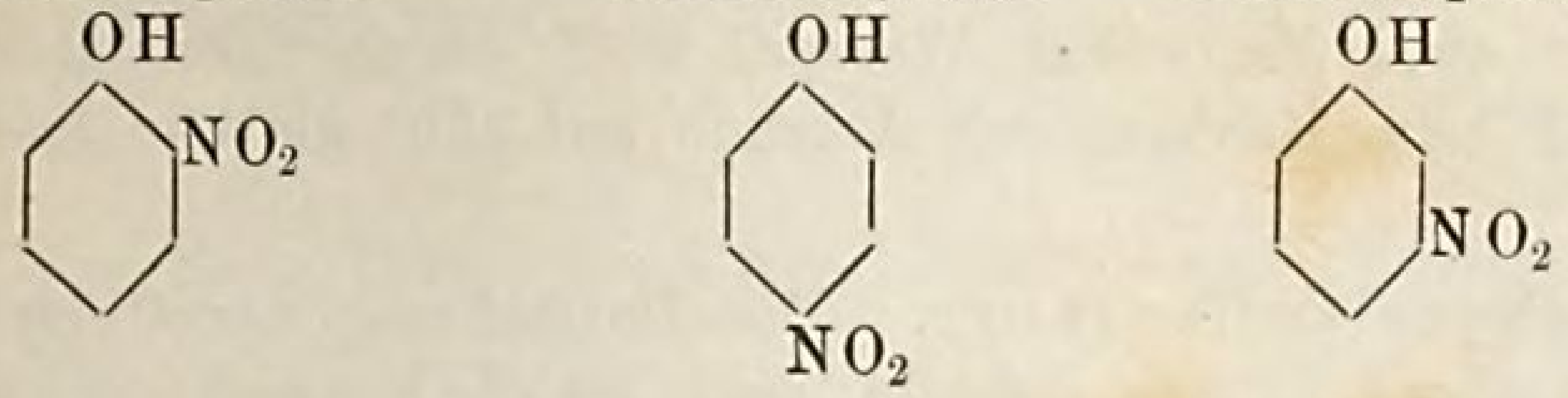
Beide Trinitrophenole schmecken bitter und verpuffen beim Erhitzen; ihre Salze sind, wie die Pikrate, sehr explosiv[2]).

Bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure gehen sie in Styphninsäure oder Trinitroresorcin, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, über. Beim Nitriren von γ-Dinitrobenzol entsteht, ausser Trinitroresorcin und den zwei Trinitrophenolen auch ein Tetranitrodioxybenzol, $C_6(NO_2)_4(OH)_2$, das wohl Tetranitroresorcin ist. Dass bei der Nitrirung der Dinitrophenole Styphninsäure entsteht, hat schon Bantlin beobachtet, der sie zuerst als Isopikrinsäure beschrieb.

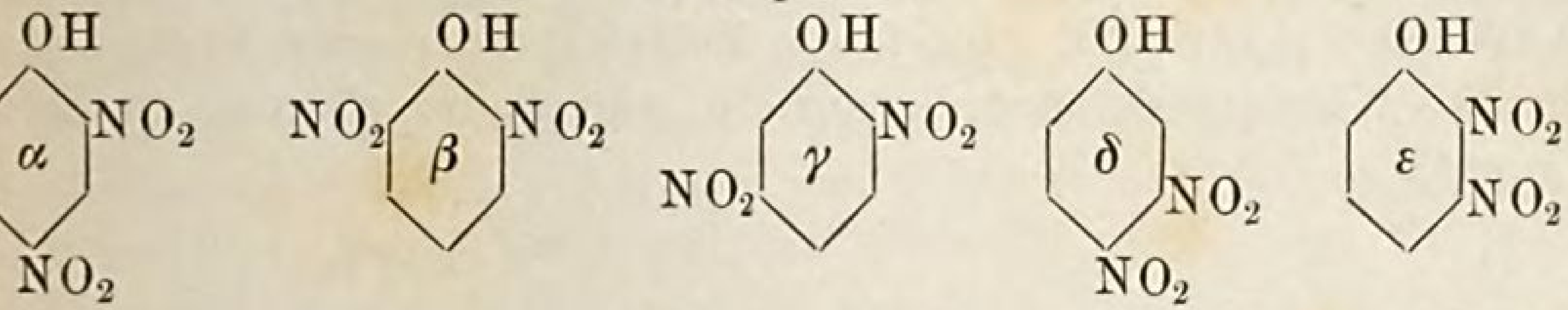
Folgende Zusammenstellung zeigt den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Nitrosubstitutionsproducten des Phenols:

[1]) Baeyer, Jahresb. 1859, 458; Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. **110**, 289; Kopp, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 644. [2]) Henriques, Ann. Chem. Pharm. **215**, 321.

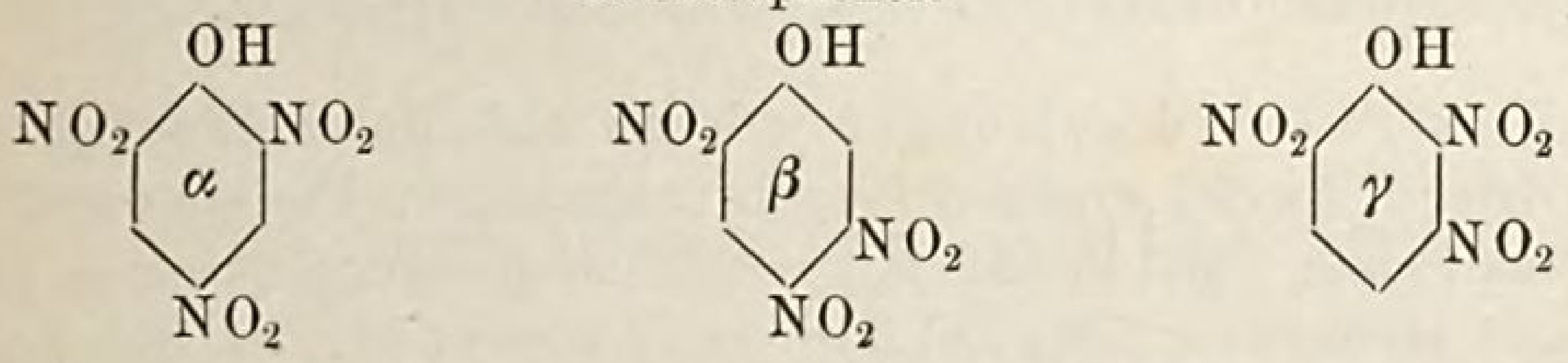
Orthonitrophenol Paranitrophenol Metanitrophenol



Dinitrophenole



Trinitrophenole



Phenolmonosulfonsäuren, $C_6H_4(OH)SO_3H$.

(77) Durch Auflösen von Phenol in Schwefelsäure erhielt Laurent seine „*Acide sulphophènique*“ [1]). Kekulé fand dann, dass sich dabei ein Gemisch von Ortho- und Parasulfonsäure bildet [2]).

Orthophenolsulfonsäure entsteht vorzugsweise in der Kälte; sie ist in reinem Zustande nicht bekannt, da sie beim Eindampfen ihrer Lösung auf dem Wasserbade zum Theil, und beim stärkeren Erhitzen vollständig in die Paraverbindung übergeht [3]). Um ihr Kaliumsalz darzustellen, mischt man gleiche Raumtheile Phenol und Schwefelsäure, verdünnt nach einigen Tagen mit Wasser, entfernt die überschüssige Schwefelsäure mit Bleioxid und neutralisirt das Filtrat mit Kaliumcarbonat. Beim Concentriren der Lösung scheidet sich erst das Parasalz in wasserfreien Blättchen aus, und dann krystallisirt das Orthosalz in rhombischen Prismen, welche zwei Molecüle Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern, weshalb man es leicht von Parasalz trennen kann [4]).

Metaphenolsulfonsäure bildet sich, wenn man die Kaliumsalze der zwei Phenoldisulfonsäuren mit etwas Wasser und der zwei- bis dreifachen Menge Aetzkali auf 178° bis 180° erhitzt, bis sich ein gleich-

1) Ann. Chim. Phys. [3] **3**, 203. 2) Zeitschr. Chem. 1867, 199. 3) Kekulé, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 330. 4) Post, Liebig's Ann. **250**, 64.

mässiger dicker Brei gebildet hat[1]). Die Säure krystallisirt in feinen Nadeln mit zwei Molecülen Wasser, wird durch Eisenchlorid violett gefärbt und beim Erhitzen mit Aetzkali auf 250° glatt in Resorcin verwandelt.

Paraphenolsulfonsäure. Die Darstellung derselben ist schon angegeben worden. Sie entsteht auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenol[2]), sowie wenn man Paradiazobenzolsulfonsäure mit Wasser erwärmt[3]). Im freien Zustande ist sie ein Syrup; oxydirt man ihr Natriumsalz mit Braunstein und Schwefelsäure, so entsteht Chinon[4]).

Phenoldisulfonsäuren, $C_6H_3(OH)(SO_3H)_2$.

(78) α-Phenoldisulfonsäure bildet sich durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Diazobenzolsulfat[5]). Um sie darzustellen, erhitzt man einen Theil Phenol mit vier Theilen eines Gemisches gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure im Wasserbade, bis sich Schwefeldioxid entwickelt, verdünnt dann mit Wasser und sättigt mit Baryt[6]). Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigtem Baryumsalz kann man leicht die freie Säure darstellen, welche in zerfliesslichen, warzig gruppirten Nadeln krystallisirt und von Eisenchlorid rubinroth gefärbt wird.

β-Phenoldisulfonsäure erhält man durch Erhitzen von Phenoltrisulfonsäure mit Aetzkali und etwas Wasser. Sie bildet einen Syrup und zersetzt sich beim Erhitzen[7]).

Phenoltrisulfonsäure, $C_6H_2(OH)(SO_3H)_3$, bildet sich, wenn man 2 Thle. Phenol mit 10 Thln. Schwefelsäure und 5 Thln. Phosphorpentoxid auf 180° erhitzt[8]). Sie krystallisirt im Vacuum in wasserhaltigen Nadeln oder kurzen Prismen, welche mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung geben.

Oxysulfobenzid oder Oxyphenylsulfon, $(C_6H_4.OH)_2SO_2$, ist ebenfalls ein Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Phenol[9]). Um es darzustellen, erhitzt man rauchende Schwefelsäure mit dem doppelten Gewicht Phenol während 3 bis 5 Stunden auf 180° bis 190° und giesst dann die noch warme Masse allmälig in wenig Wasser. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus kochendem in langen prismatischen Nadeln und aus Eisessig in orthorhombischen Prismen, welche bei 239° schmelzen. Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure geht

1) Barth u. Senhofer, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 969. 2) Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. Chem. 1869, 298. 3) Schmitt, Ann. Chem. Pharm. 120, 148. 4) Schrader, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 760. 5) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 69. 6) Kekulé, Lehrbuch 3, 263. 7) Senhofer, Jahresb. 1879, 749. 8) Senhofer, Ann. Chem. Pharm. 170, 110. 9) Glutz, ibid. 147, 52.

es in Phenoltrisulfonsäure über [1]). Als Phenol bildet es Salze, welche von Glutz untersucht worden sind.

Substituirte Phenolsulfonsäuren.

Da die Phenolsulfonsäuren nicht nur kräftige Säuren sind, sondern auch Phenole, so bilden sie verschiedene Reihen von Salzen. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure erhält man Substitutionsproducte, welche auch durch Behandlung der substituirten Phenole mit Schwefelsäure entstehen. Wie bei den Phenolen selbst, so findet man auch hier, dass der Wasserstoff des Phenolhydroxyls um so leichter durch Metalle ersetzt wird, je mehr negative Elemente oder Hydroxyle in die Verbindung eingetreten sind; aber auch um so unbeständiger wird letztere.

Schwefelverbindungen des Phenyls.

(79) Phenylhydrosulfid oder Thiophenol, $C_6H_5.SH$. Diese Verbindung, welche auch Phenylmercaptan genannt wird, wurde zuerst von Vogt durch Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Benzolsulfonchlorid erhalten und Benzylmercaptan genannt [2]). Um eine gute Ausbeute zu erlangen, reducirt man das Chlorid zunächst zu Benzolsulfinsäure und trägt das so erhaltene rohe Zinksalz in ein gut abgekühltes Gemisch von Zink und Salzsäure ein, wobei sich neben Thiophenol auch Phenyldisulfid bildet. Hierauf setzt man zu der Flüssigkeit, welche nur wenig freie Salzsäure enthält, Zinkstaub, der das Disulfid in Zinkthiophenat verwandelt:

$$(C_6H_5)_2S_2 + Zn = (C_6H_5S)_2Zn.$$

Man fügt dann Salzsäure zu und destillirt das Thiophenol ab [3]). Stenhouse erhielt es, neben Phenylsulfid und Diphenylensulfid, $C_{12}H_8S$, durch trockene Destillation von Natriumbenzolsulfonat in einer eisernen Retorte; als er aber eine von Kupfer anwandte, erhielt er nur Spuren von Thiophenol [4]). Es bildet sich auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Phenol [5]). Hierbei findet nach Geuther folgende Reaction statt:

$$8C_6H_5.OH + P_2S_5 = 2C_6H_5.SH + 2PO_4(C_6H_5)_3 + 3H_2S.$$

Nebenbei bilden sich kleine Mengen von Phenylsulfid und Phenyldisulfid, die Zersetzungsproducte des Thiophenols sind, und etwas Benzol,

1) Annaheim, Ann. Chem. Pharm. 172, 36; Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1148. 2) Ann. Chem. Pharm. 119, 142. 3) Otto, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 939. 4) Ann. Chem. Pharm. 149, 247. 5) Kekulé und Szuch, Zeitschr. Chem. 1867, 193.

welches durch die Einwirkung von beigemischtem Phosphortrisulfid herrührt; denn wenn man Phenol mit letzterem erhitzt, so findet Folgendes statt:

$$8\,C_6H_5.OH + P_2S_3 = 2\,C_6H_6 + 2\,PO_4(C_6H_5)_3 + 3\,H_2S.$$

Hierbei entsteht auch etwas Thiophenol und Phenylsulfid [1]. Thiophenol bildet sich auch neben dem Sulfid, wenn man Benzol mit Schwefel und Aluminiumchlorid erwärmt [2].

Thiophenol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 172·5° siedet, bei 24° das spec. Gew. 1·078 hat, in reinem Zustande aromatisch und etwas lauchartig riecht und auf der Haut einen brennenden Schmerz erzeugt. Sein Dampf greift die Augen an und verursacht vorübergehenden Schwindel. Es geht leicht durch Oxydation in Phenyldisulfid über; schon der Sauerstoff der Luft bewirkt diese Umwandlung, namentlich in Gegenwart von Ammoniak.

Wie bei anderen Mercaptanen lässt sich der an Schwefel gebundene Wasserstoff leicht durch Metalle ersetzen; auf Quecksilberoxid wirkt es lebhaft ein, unter Bildung von Quecksilberthiophenat, $(C_6H_5S)_2Hg$, welches aus siedendem Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

Bleithiophenat, $(C_6H_5S)_2Pb$, erhält man durch Zusatz von Thiophenol zu einer weingeistigen Lösung von Bleiacetat als schön gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher bei der trockenen Destillation in Bleisulfid und Phenylsulfid zerfällt.

Aethylthiophenat, $C_6H_5S.C_2H_5$, bildet sich, wenn man Natriumthiophenat mit Aethyljodid auf 120° erhitzt; es ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 204° siedet [3].

Phenylorthothioformiat, $CH(SC_6H_5)_3$, entsteht beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Nathriumthiophenat mit Chloroform. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol mit wenig Benzol in kurzen, dicken Prismen, welche bei 39·5° schmelzen. Wie die entsprechende Sauerstoffverbindung, wird es von Natronlauge, selbst bei 120°, nicht zersetzt, und rauchende Salzsäure zerlegt es erst unter Druck bei 100° in Ameisensäure und Thiophenol [4].

Phenylthiacetat, $C_2H_3O.SC_6H_5$, bildet sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Thiophenol; es ist eine unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit, welche bei 228° bis 230° siedet und sich in Weingeist und Aether löst; an der Luft scheiden die Lösungen nach längerem Stehen Phenyldisulfid aus. Kocht man den Ester mit concentrirter Kalilauge, so zerfällt er in Thiophenol und Essigsäure [5].

[1] Liebig's Ann. **221**, 55. [2] Friedel und Crafts, Bull. soc. chim. **31**, 464. [3] Beckmann, Journ. prakt. Chem. [2] **17**, 457. [4] Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 185. [5] Ann. Chem. Pharm. **176**, 177.

(80) Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, wurde zuerst von Stenhouse durch trockene Destillation von Natriumbenzolsulfonat erhalten [1]). Andere Bildungsweisen sind schon unter Thiophenol erwähnt worden. Um es darzustellen, behandelt man Natriumbenzolsulfonat mit Phosphorpentasulfid, rectificirt das Rohproduct über pulverförmigem Kupfer und reinigt es dann durch fractionirte Destillation [2]).

Phenylsulfid ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 272·5⁰ siedet und das spec. Gew. 1·119 hat. Von Salpetersäure wird es zu Sulfobenzid, $(C_6H_5)_2SO_2$, oxydirt.

Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, entsteht, wie schon erwähnt, leicht durch Oxydation von Thiophenol; am besten wendet man dazu Salpetersäure vom spec. Gew. 1·11 bis 1·12 an [3]). Es entsteht auch durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiophenat [4]):

$$\begin{matrix} C_6H_5.SNa \\ C_6H_5.SNa \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} C_6H_5.S \\ | \\ C_6H_5.S \end{matrix} + 2NaJ.$$

Ferner bildet es sich, wenn man Benzolsulfinsäure mit Thiophenol auf 110⁰ erhitzt [5]).

$$C_6H_5SO_2H + 3C_6H_5.SH = 2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O.$$

Diese Reaction erklärt, warum bei Einwirkung von frei werdendem Wasserstoff auf benzolsulfinsaure Salze in der Hitze das Disulfid, in der Kälte aber Thiophenol entsteht.

Phenyldisulfid krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Nadeln, welche bei 60⁰ bis 61⁰ schmelzen. Es siedet bei 310⁰ [6]) und zerfällt bei längerem Kochen in Schwefel und Phenylsulfid. Reducirende Körper führen es leicht in Thiophenol über, und concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Benzolsulfonsäure. Erhitzt man es mit alkoholischem Aetzkali, so bilden sich Thiophenol und Benzolsulfinsäure. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen kirschroth und dann blau. Thiophenol giebt dieselbe Reaction [7]), da es durch die Säure zu Phenyldisulfid oxydirt wird (Stenhouse).

Thiopikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3SH$. Das Kaliumsalz derselben scheidet sich in rothbraunen Nadeln ab, wenn man eine heisse, alkoholische Pikrylchloridlösung unter Kühlung nach und nach in alkoholisches Kaliumsulfid eingiesst und stehen lässt; es detonirt heftig bei 140⁰ und durch Schlag. Die daraus abgeschiedene Säure oder α-Trinitrothiophenol ist leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmeckt

[1]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 287. [2]) Spring und Krafft, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 384. [3]) Otto, Ann. Chem. Pharm. **143**, 213. [4]) Hübner und Alsberg, ibid. **156**, 330. [5]) Schiller und Otto, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1589. [6]) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. **174**, 189. [7]) Baumann und Preusse, Zeitschr. phys. Chem. **5**, 321.

bitter und krystallisirt in gelblichen Nädelchen, welche bei 114° schmelzen und bei 115° explodiren.

Pikrylsulfid, $[C_6H_2(NO_2)_3]_2S$, bildet sich, wenn man 10 cbcm einer alkoholischen Lösung von 10 g Kaliumsulfid mit 4·4 g Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung vermischt. Es krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Blättchen oder weisslichgelben Prismen, welche bei 266° schmelzen [1]).

Dihydroxybenzole, $C_6H_4(OH)_2$, und verwandte Verbindungen.

Orthodihydroxybenzol oder Pyrocatechin.

(81) Dasselbe wurde zuerst von Reinsch durch trockene Destillation von Catechin erhalten [2]) und von Zwenger näher untersucht, welcher es Brenzcatechin nannte [3]). Bei seiner Untersuchung der im Gelbholz (*Morus tinctoria*) enthaltenen Moringerbsäure fand R. Wagner, dass sie beim Erhitzen in Brenzmoringerbsäure übergeht [4]), welche er später als identisch mit Brenzcatechin fand, das er durch Erhitzen von Catechu darstellte, und nach Erdmann's Vorschlag Oxyphensäure nannte [5]). Er erhielt es ferner durch trockene Destillation von Ammoniakgummiharz; ebenso erhält man es aus dem wässerigen Extract des Heidelbeerkrauts und überhaupt aller Pflanzenextracte, welche eisengrünende Gerbsäure enthalten [6]). Es entsteht auch, wenn man Filtrirpapier, Stärke oder Zucker mit Wasser auf 200° bis 280° erhitzt [7]), sowie bei der trockenen Destillation des Holzes, weshalb es im rohen Holzessig vorkommt [8]).

Pyrocatechin findet sich auch in den herbstlichen Blättern des wilden Weins (*Ampelopsis hederacea*) [9]) und im Kino, dem eingekochten Safte verschiedener Arten von Pterocarpus, Butea und Eucalyptus [10]).

Ferner bildet es sich, wenn man Orthojodphenol [11]) oder Orthophenolsulfonsäure [12]) mit Aetzkali schmilzt. Um es nach letzterer Methode darzustellen, muss man auf 1 Mol. der Säure 24 Mol. Aetzkali anwenden und die Schmelze längere Zeit auf 320° bis 360° erhitzen, wobei die Ausbeute etwa 20 Proc. der theoretischen beträgt. Wendet man weniger Aetzkali an oder erhitzt nicht so stark, so wird die Ausbeute geringer, was ebenfalls der Fall ist, wenn man bis auf 400° erhitzt [13]).

[1]) Willgerodt, Ber. deutsch. chem. Ges, **17**, Ref. 353. [2]) Rep. Pharm. **68**, 54. [3]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 327, s. auch Wackenroder, ibid. 309. [4]) Journ. prakt. Chem. **52**, 450. [5]) Ibid. **55**, 65. [6]) Uloth, Ann. Chem. Pharm. **111**, 215. [7]) Hoppe-Seyler, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 15. [8]) Pettenkofer, Jahresb. 1854, 651; Buchner, Ann. Chem. Pharm. **96**, 188. [9]) Gorup-Besanez, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 906. [10]) Flückiger, ibid. **5**, 1. [11]) Körner, Zeitschr. Chem. 1868, 322. [12]) Kekulé, ibid. 1867, 643. [13]) Degener, Journ. prakt. Chem. (2) **20**, 304.

Am besten erhält man es aus dem bei 200° bis 205° siedenden Antheile des rheinischen Buchenholztheerkreosots, welcher der Hauptsache nach aus dem Monomethyläther des Pyrocatechins besteht, indem man ihn auf 195° bis 200° erhitzt und Jodwasserstoff einleitet, so lange noch Methyljodid überdestillirt, worauf man aus dem Product das Pyrocatechin durch fractionirte Destillation abscheidet [1]).

Pyrocatechin ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in dünnen Prismen und aus Benzol in breiten Blättern. Auch in Weingeist und Aether ist es reichlich löslich; es schmilzt bei 104° und siedet bei 240° bis 245°. Seine alkalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft; es reducirt leicht die Lösungen der edlen Metalle und scheidet aus Fehlingslösung beim Erwärmen Cuproxid aus. Leitet man Stickstofftrioxid in seine ätherische Lösung, so bildet sich Dioxyweinsäure (§. 41). Eisenchlorid bewirkt in einer wässerigen Lösung von Pyrocatechin eine smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Natriumcarbonat, oder besser Bicarbonat, schön violettroth wird.

Die Metallverbindungen des Pyrocatechins sind sehr unbeständig, mit Ausnahme des Bleisalzes, $C_6H_4O_2Pb$, welches ein weisser Niederschlag ist, der sich in Essigsäure leicht löst.

(82) Pyrocatechinmonomethyläther oder Guajacol, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$, wurde zuerst unter den Destillationsproducten des Guajacharzes aufgefunden [2]) und dann als Bestandtheil des Buchenholztheerkreosots nachgewiesen. Dasselbe ist ein Gemisch von Phenolen mit den Monomethyläthern des Brenzcatechins und seiner Homologen und wird später bei Kreosol, $C_6H_3(CH_3)OH(OCH_3)$, näher beschrieben.

Um Guajacol darzustellen, schüttelt man die, durch fractionirte Destillation aus Kreosot erhaltene, rohe Verbindung mit mässig starkem Ammoniak öfters durch, wäscht dann und rectificirt wiederholt. Man löst das Oel dann im gleichen Raumtheile Aether und setzt einen kleinen Ueberschuss von höchst concentrirter, alkoholischer Kalilösung hinzu. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wird aus Alkohol umkrystallisirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt [3]).

Man erhält es auch, wenn man gleiche Molecüle Brenzcatechin, Aetzkali und Kaliummethylsulfat zusammen erhitzt [4]) oder Vanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2H$, mit Kalk destillirt [5]).

Guajacol ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren aromatischer Geruch an den des Perubalsams erinnert. Es siedet bei 200°, hat bei 13° das spec. Gew. 1·117, ist wenig löslich in Wasser, aber

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 153. [2]) Unverdorben, Pogg. Ann. 8, 402; Ann. Chim. Phys. (3) 12, 228; Sobrero, Ann. Chem. Pharm. 48, 19; Völkel, ibid. 89, 345. [3]) Hlasiwetz, ibid. 106, 365. [4]) Gorup-Besanez, ibid. 147, 248. [5]) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1123.

leicht in Weingeist; seine Lösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung.

Die Metallverbindungen des Guajacols sind ziemlich unbeständig; die Bildung des Kaliumguajacats, $C_7H_7O_2K + 2H_2O$, ist schon oben erwähnt worden. Wendet man weniger Kali an oder fügt Kalium zu auf 90° erhitztes Guajacol, so erhält man die Verbindung $C_7H_8O_2 + C_7H_7O_2K + H_2O$, welche aus Alkohol in glänzenden Prismen krystallisirt und sich in Wasser unter Zersetzung löst (Gorup-Besanez).

Pyrocatechindimethyläther oder Veratrol, $C_6H_4(OCH_3)_2$, ist zuerst durch Destillation von Veratrumsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$, mit Aetzbaryt erhalten worden [1]) und bildet sich auch, wenn man Kaliumguajacat mit Methyljodid erhitzt [2]). Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 205° bis 206° siedet und bei + 15° krystallinisch erstarrt.

Pyrocatechinschwefelsäuren sind im freien Zustande nicht bekannt. Erwärmt man eine Lösung von Pyrocatechin in Kalilauge mit Kaliumdisulfat, so entstehen die Salze $C_6H_4(SO_4K)_2$ und $C_6H_4(OH)SO_4K$; behandelt man das Gemisch mit absolutem Alkohol, so bleibt das erstere Salz als Krystallpulver zurück und beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das zweite in glänzenden Blättchen aus [3]). Diese Salze oder eines derselben bilden einen normalen Bestandtheil des Pferdeharns und des Menschenharns [4]).

Pyrocatechincarbonat, $C_6H_4CO_3$, entsteht durch Einwirkung von Aethylchlorcarbonat auf ein Gemisch von Aetzkali und Pyrocatechin, oder auf dessen Natriumsalz:

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + 2\,ClCO.OC_2H_5 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}CO + CO(OC_2H_5)_2 + 2\,NaCl.$$

Es krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in schönen, vierseitigen Prismen, schmilzt bei 118° und siedet ohne Zersetzung zwischen 225° bis 230° [5]).

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyrocatechin erhält man das Diacetat, $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$, welches in Nadeln krystallisirt [6]).

Erhitzt man Guajacol mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich Acetoguajacol, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_3O_2$, das eine wasserhelle, bei 235° bis 240° siedende Flüssigkeit ist [7]).

[1]) Merck, Ann. Chem. Pharm. **108**, 60; Kölle, ibid. **159**, 243. [2]) Marasse, ibid. **152**, 74. [3]) Baumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1913. [4]) Baumann, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 244. [5]) Bender, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 697; Wallach, Ann. Chem. Pharm. **226**, 34. [6]) Nachbaur, Ann. Chem. Pharm. **107**, 246. [7]) Tiemann u. Koppe, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 2020.

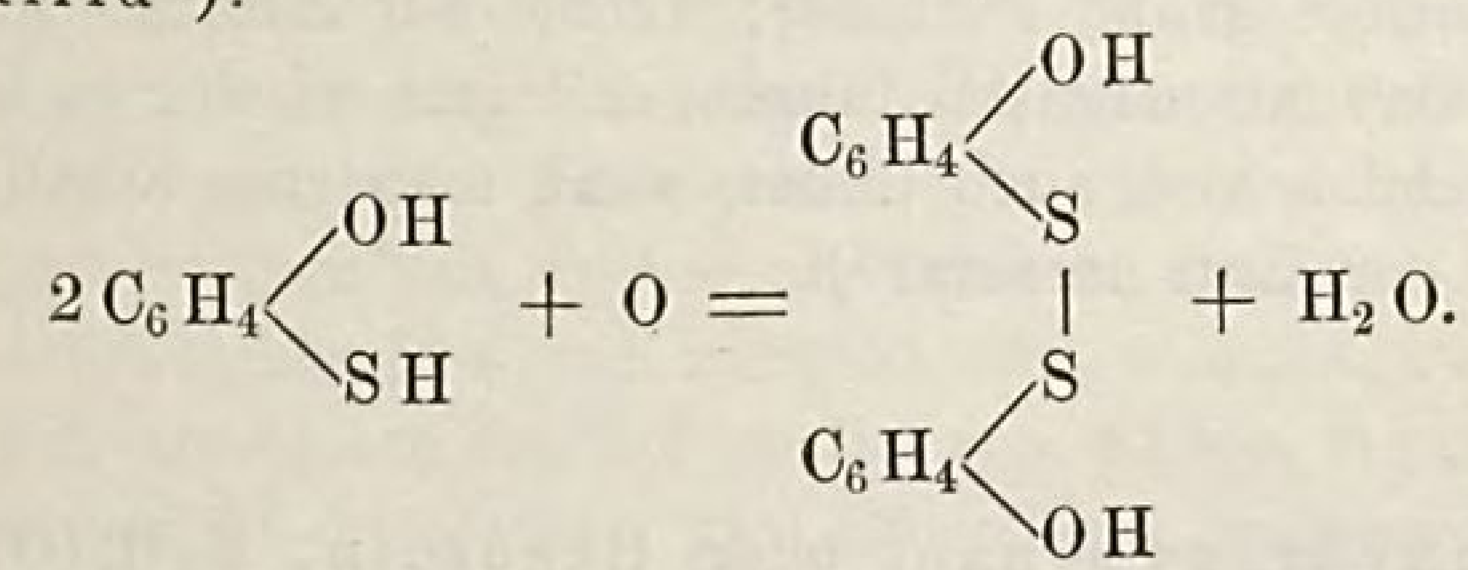
Tetrabrompyrocatechin, $C_6Br_4(OH)_2$, entsteht durch Zusammenreiben von Pyrocatechin mit Brom [1]), sowie wenn man Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$, mit Brom erhitzt; es krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 187° schmelzen und in Wasser unlöslich sind. Seine weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt.

Nitropyrocatechin, $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$, erhält man durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer wässerigen Lösung von Pyrocatechin und Kaliumnitrit. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Benzol in gelblichen Nädelchen, welche bei 157° schmelzen. In Kalilauge löst es sich mit prächtiger Purpurfarbe; diese Reaction ist so empfindlich, dass Nitropyrocatechin einen vortrefflichen Indicator für die volumetrische Analyse abgiebt [2]).

(83) Orthoxyphenylhydrosulfid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}\right.$, entsteht, wenn man Natriumphenat mit Schwefel auf 180° bis 200° erhitzt:

$$2\,C_6H_5ONa + S = C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\SNa\end{matrix}\right. + C_6H_5.OH.$$

Man kann dasselbe aber nicht direct aus dem Producte abscheiden, sondern erhält zunächst das durch Oxydation daraus entstehende Dioxyphenyldisulfid [3]):



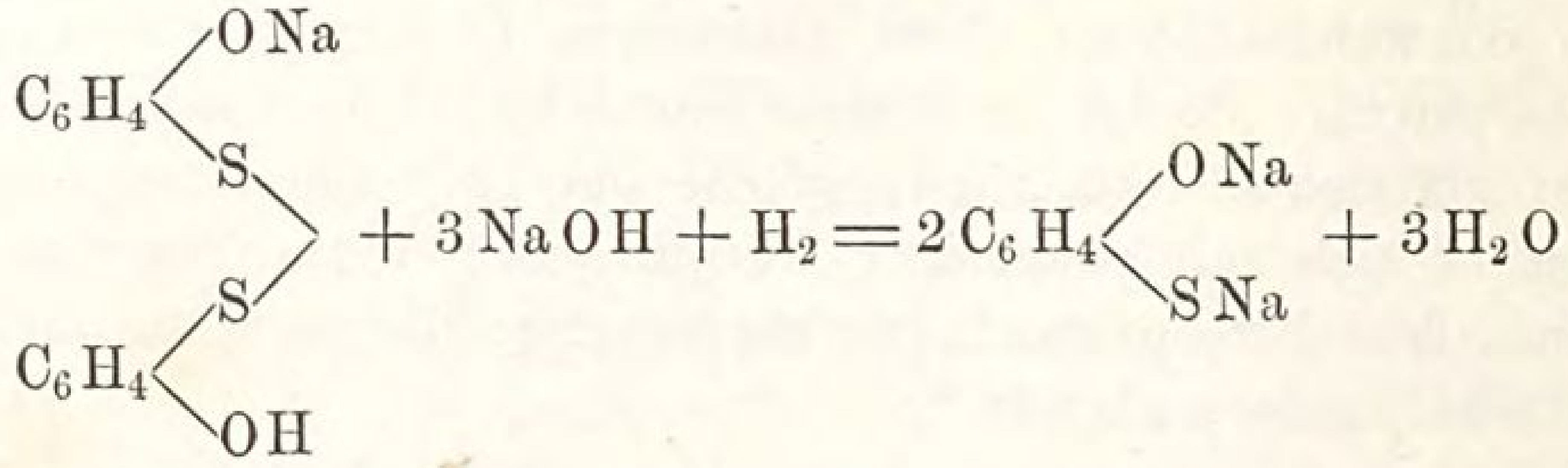
Letzteres isolirt man, indem man mit Schwefelsäure ansäuert und mit Dampf destillirt Das Destillat wird mit Soda neutralisirt und concentrirt, um das Salz $(C_6H_4)_2S_2(OH)ONa$ zu erhalten, welches weisse Krystallkrusten bildet, die sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen. Durch Zusatz von Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man das freie Dioxyphenyldisulfid, welches ein dickes, äusserst schwach riechendes Oel ist, das sich über 200° zersetzt. Es bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die normalen durch Kohlenoxid zersetzt werden.

Der Dimethyläther, $S_2(C_6H_4.OCH_3)_2$, entsteht, wenn man das Natriumsalz mit Aetznatron, Methyljodid und Methylalkohol erhitzt. Er krystallisirt aus Weingeist in geruchlosen Nadeln, welche bei 119° schmelzen. Derselbe bildet sich auch, wenn man in Kaliumorthophenolsulfonat, $C_6H_4(OH)SO_3K$, den Wasserstoff des Hydroxyls durch Methyl ersetzt, das so erhaltene Kaliumanisolsulfonat mittelst Phosphorchlorid

1) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. **142**, 250. 2) Stenhouse, ibid. **177**, 187. 3) Benedikt, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 362.

in das entsprechende Sulfonchlorid verwandelt und dieses in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt. Durch Oxydation mit Chromsäure geht der Methyläther wieder in Anisolorthosulfonsäure über, welche, mit Aetzkali geschmolzen, Pyrocatechin liefert.

Um Orthoxyphenylmercaptan darzustellen, setzt man Natriumamalgam zur Lösung des oben erwähnten Natriumsalzes:



Durch Zersetzung des Productes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man das Orthoxyphenylhydrosulfid als stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche durchdringend riecht, auf die Haut ätzend, wie Phenol, wirkt und bei niedriger Temperatur zu einer dem Phenol ähnlichen Krystallmasse erstarrt, die bei 5^0 bis 6^0 schmilzt. Es ist eine ziemlich starke Säure, welche Carbonate zersetzt; seine wässerige Lösung röthet Lackmus; setzt man wenig Eisenchlorid und dann Soda zu, so entsteht eine höchst intensive grüne Färbung, welche auf Zusatz von Aetznatron tief roth wird; Oxydationsmittel führen es leicht wieder in Dioxyphenyldisulfid über, welches sich auch bildet, wenn man eine alkalische Lösung des Mercaptans der Luft aussetzt [1]).

Metadihydroxybenzol oder Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$.

(84) Dasselbe wurde zuerst von Barth und Hlasiwetz durch Schmelzen von Galbanum oder Ammoniakgummiharz mit Aetzkali erhalten, und da es mit Orcin (Dihydroxytoluol), seinem höheren Homologen, die grösste Aehnlichkeit hat und aus Harzen erhalten wird, Resorcin genannt [2]). Es bildet sich auch in derselben Weise aus *Asa foetida* [3]), Sagapenum und Acaroïdharz [4]). Reichlich erhält man es, wenn man unreines Brasilin, das sich aus Brasilienholzextract beim Aufbewahren in Krusten absetzt, der trockenen Destillation unterwirft [5]).

Resorcin entsteht ferner, wenn man Metajodphenol [6]), Phenolmetasulfonsäure [7]) oder Benzolmetadisulfonsäure mit Aetzkali schmilzt. Aber es bildet sich auf diese Weise auch aus Benzolparadisulfonsäure [8]) und Parabromphenol, während Metabromphenol und Orthobromphenol neben-

1) Haitinger, Monatsh. Chem. 4, 165. 2) Ann. Chem. Pharm. **130**, 354. 3) Ibid. **138**, 63. 4) Ibid. **139**, 78. 5) Kopp, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 446. 6) Körner, Zeitschr. Chem. 1868, 322. 7) Barth u. Senhofer, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 969. 8) Barth u. Senhofer, ibid. **8**, 1483.

bei noch Pyrocatechin geben [1]). Bei der Kalischmelze finden daher häufig intermoleculare Umwandlungen statt (§. 31). Schmilzt man Phenol längere Zeit mit einem Ueberschuss von Aetznatron, so entwickelt sich Wasserstoff und es bilden sich Resorcin, Pyrocatechin, Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$ und Diresorcin, $C_{12}H_6(OH)_4$ [2]).

Dass Resorcin der Metareihe angehört, ergiebt sich entschieden daraus, dass man es leicht durch die Diazoreaction aus Metamidophenol erhält [3]).

Im Grossen gewinnt man Resorcin, welches zur Darstellung verschiedener Farbstoffe benutzt wird, indem man 90 kg rauchender Schwefelsäure von 80° B. in einen mit Rührwerk versehenen gusseisernen Apparat bringt und allmälig 24 kg reines Benzol zusetzt, worauf man einige Stunden gelinde und dann auf 275° erhitzt, um das Benzol vollständig in die Disulfonsäuren zu verwandeln. Nach dem Erkalten wird die Masse in 2000 kg Wasser gegossen; worauf man zum Kochen erhitzt, mit Kalkmilch neutralisirt und den Gyps durch die Filterpresse entfernt. Zu der Lösung setzt man nun die berechnete Menge Soda und trennt die Lösung von Calciumcarbonat mit der Filterpresse, dampft zur Trockne ein und schmilzt 60 kg von dem erhaltenen Producte mit 150 kg Aetznatron in einem eisernen Gefässe 8 bis 9 Stunden lang bei 270°. Die erkaltete Schmelze wird in 500 l kochenden Wassers gelöst, und die mit Salzsäure versetzte Lösung so lange gekocht, als noch Schwefeldioxid entweicht. Die erkaltete Flüssigkeit wird in kupfernen Extractionsapparaten systematisch mit Aether ausgezogen, und der Aether dann abdestillirt, wobei rohes Resorcin zurückbleibt, welches man, um noch anhängenden Aether, dessen Verlust im Ganzen 1 Proc. beträgt, und Wasser zu entfernen, auf 215° erhitzt. Der Rückstand, welcher 92 bis 94 Proc. Resorcin enthält, wird in den Handel gebracht [4]). Um daraus die reine Verbindung darzustellen, destillirt man, wobei zuerst Wasser und Phenol und dann Resorcin übergeht, welches man durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Sublimation weiter reinigen kann.

Resorcin ist sehr leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist und Aether löslich, aber schwer in kaltem Benzol, und krystallisirt in grossen rhombischen Prismen oder Tafeln. Es schmilzt bei 118°, siedet bei 276·5°, sublimirt aber schon bei niedriger Temperatur leicht in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln. Sein Geschmack ist intensiv süss und hintennach kratzend; in der Wärme reducirt es eine ammoniakalische Silberlösung und Fehlingslösung. Vom Brenzcatechin unterscheidet es sich dadurch, dass seine Lösung von Bleizucker nicht gefällt und durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt wird.

Um kleine Mengen desselben zu erkennen, erhitzt man mit über-

[1]) Fittig und Mager, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1175; **8**, 365.
[2]) Barth und Schreder, ibid. **12**, 417. [3]) Bantlin, ibid. **11**, 2101.
[4]) Binschedler u. Busch, Jahresb. 1878, 1137 und 1184.

schüssigem Phtalsäureanhydrid einige Minuten lang nahe bis zum Sieden des letzteren und löst den Rückstand in verdünnter Natronlauge. War Resorcin vorhanden, so zeigt die alkalische Lösung eine prachtvoll grüne Fluorescenz, indem sich Fluoresceïn bildet, welches später beschrieben wird.

(85) Resorcinäther, $C_{12}H_{10}O_3$, nennt man einen Körper, welcher durch Erhitzen von Resorcin mit rauchender Salzsäure auf 180° entsteht, wobei er sich als Harz ausscheidet [1]). Er bildet sich auch, wenn man Resorcin mit Resorcindisulfonsäure erhitzt [2]), sowie durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Resorcin [3]). Löst man letzteres in einem grossen Ueberschuss der Säure, so entsteht eine orangegelbe Lösung, welche nach und nach dunkler, dann grünlichblau, grün und endlich prachtvoll blau wird. Erhitzt man nun auf 100°, so färbt sie sich purpurroth und wird auf Zusatz von Wasser gelblich (Kopp). Der mittelst Salzsäure erhaltene Resorcinäther enthält die Verbindung $C_{24}H_{18}O_5$ beigemischt. Um sie zu trennen, löst man das Product in starkem Alkohol und setzt alkoholische Bleizuckerlösung hinzu, wodurch die Bleiverbindung des Aethers gefällt wird, die man in Eisessig löst und durch Chlorwasserstoff zersetzt, oder sie mit Alkohol übergiesst und Schwefelwasserstoff einleitet [4]).

Resorcinäther ist eine harzige Masse oder ein feurig braunrothes Pulver, welches beim Drucken grünen Metallglanz annimmt. In Alkalien löst er sich mit tiefrother Farbe; die verdünnte Lösung zeigt eine prachtvolle, grüne Fluorescenz. Schmilzt man ihn mit Aetzkali, so entsteht Resorcin neben anderen Körpern.

Resorcinmonomethyläther, $C_6H_4(OH)OCH_3$, bildet sich neben dem Dimethyläther, wenn man Resorcin mit Aetzkali und Kaliummethylsulfat erhitzt [5]), oder Resorcin und Natrium in Methylalkohol löst und dann mit Methyljodid kocht [6]). Der Monomethyläther ist eine ölige Flüssigkeit, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich ist; seine Lösung wird von Eisenchlorid hellviolett gefärbt. Er löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und siedet bei 243° bis 244°.

Resorcindimethyläther, $C_6H_4(OCH_3)_2$, ist eine leicht bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 214° siedet, sich nicht in Natronlauge löst und von Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

Resorcindiäthylcarbonat, $C_6H_4(O.CO.C_2H_5)_2$, erhält man durch Einwirkung von Aethylchlorcarbonat auf die Natriumverbindung

[1]) Barth, Ann. Chem. Pharm. **164**, 122; Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 308. [2]) Hazura u. Julius, Monatsh. Chem. **5**, 191. [3]) Kopp, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 447; Annaheim, ibid. **10**, 976. [4]) Barth und Weidel, ibid, **10**, 1464. [5]) Habermann, ibid. **10**, 867. [6]) Tiemann und Parrisius, ibid. **13**, 2362.

des Resorcins. Es ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche bei 298° bis 302° siedet [1]).

Diacetoresorcin, $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Resorcin und ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter schwacher Zersetzung bei 278° siedet [2]).

Thioresorcin, $C_6H_4(SH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Benzolmetadisulfonchlorid, $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ [3]), und bildet Krystalle, welche durchdringend, stechend riechen. Es schmilzt bei 27° und siedet bei 243°; sein Bleisalz, $C_6H_4S_2Pb$, ist ein gelbrother Niederschlag, welcher, mit Cyanjodid und Alkohol erhitzt, das Thiocyanat, $C_6H_4(SCN)_2$, liefert, das in glänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 54° schmelzen [4]). Thioresorcin findet sich manchmal im käuflichen Resorcin.

Chlorsubstitutionsproducte des Resorcins.

	Schmelz-punkt	Siede-punkt
Monochlorresorcin, $C_6H_3Cl(OH)_2$, undeutliche Krystalle . .	89°	256°
Dichlorresorcin, $C_6H_2Cl_2(OH)_2$, rhombische Prismen . . .	77°	249°
Trichlorresorcin, $C_6HCl_3(OH)_2$, feine Nadeln	83°	—

(86) Dieselben sind durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Resorcin erhalten worden; Trichlorresorcin entsteht auch, wenn man Chlor in eine wässerige Resorcinlösung einleitet; die wässerige Lösung der zwei ersten wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt [5]).

Pentachlorresorcin, $C_6HCl_3(OCl)_2$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Resorcin [6]). Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in flachen Prismen, welche bei 92·5° schmelzen. Man kann es ohne Zersetzung zum Sieden erhitzen; aber durch eine concentrirte Lösung von saurem Kaliumsulfit wird es in Isotrichlorresorcin, $C_6HCl_3(OH)_2$, übergeführt, das in weissen Nadeln krystallisirt, welche bei 69° schmelzen [7]).

Pentachlorresorcin verwittert an der Luft und geht in eine Modification über, welche bei 65° schmilzt und sofort entsteht, wenn man Pentachlorresorcin in heissem Wasser löst; beim Erkalten scheidet sie sich in undeutlichen Krystallen aus [8]).

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **226**, 84. [2]) Malin, ibid. **138**, 78; Nencki und Sieber, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 149. [3]) Körner und Monselise, Jahresb. 1876, 450; Pazschké, Journ. prakt. Chem. [2] **2**, 418. [4]) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 184. [5]) Reinhard, Journ. prakt. Chem. [2] **17**, 321. [6]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **163**, 182. [7]) Claassen, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1441. [8]) Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. **169**, 265.

Bromsubstitutionsproducte des Resorcins.

		Schmelzpunkt
α-Dibromresorcin [1], $C_6H_2Br_2(OH)_2$, Nadeln		92° bis 93°
β-Dibromresorcin [2], $C_6H_2Br_2(OH)_2$, lange Nadeln	. .	83° „ 85°

(87) Tribromresorcin, $C_6HBr_3(OH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Resorcin [3]. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 104° schmelzen, in kaltem Wasser schwer und in Weingeist leicht löslich sind.

Tetrabromresorcin, $C_6Br_4(OH)_2$, entsteht beim Erwärmen von Pentabromresorcin mit Schwefelsäure [4]; es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Nadeln, die bei 167° schmelzen.

Pentabromresorcin, $C_6HBr_3(OBr)_2$, scheidet sich beim Eingiessen von einer concentrirten, wässerigen Resorcinlösung in Brom aus [5]; es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in tetragonalen Tafeln, welche bei 113·5° schmelzen. Jodwasserstoff und andere Reductionsmittel führen es in Tribromresorcin über [6]. Erhitzt man es auf 160°, so zerfällt es glatt in Brom und Tribromresochinon, $C_6HBr_3O_2$, das aus Weingeist in kleinen, orangegelben Nadeln krystallisirt, welche sich beim Erhitzen zersetzen [7].

Hexbromresorcin, $C_6Br_4(OBr)_2$, erhält man durch Auflösen von Tetrabromresorcin in Kalilauge und Zusatz von Salzsäure und Bromwasser. Es bildet monokline Krystalle, welche bei 136° schmelzen und durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wieder in Tetrabromresorcin übergehen [8].

Jodsubstitutionsproducte des Resorcins.

Monojodresorcin, $C_6H_3J(OH)_2$, erhielt Stenhouse, indem er allmälig Bleioxid zu einer Lösung von Resorcin und Jod in Aether setzte. Es krystallisirt in rhomboëdrischen Prismen, welche bei 67° schmelzen [9].

Trijodresorcin, $C_6HJ_3(OH)_2$, erhält man, wenn man Chlorjod zu einer wässerigen Resorcinlösung fügt [10] oder dieselbe in eine Lösung von

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **183**, 57; Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 64. [2]) Zehenter, Monatsh. Chem. **2**, 478. [3]) Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. Pharm. **130**, 357. [4]) Claassen, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1440. [5]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **163**, 184. [6]) Benedikt, Monatsh. Chem. **1**, 351. [7]) Liebermann u. Dittler, Ann. Chem. Pharm. **169**, 259. [8]) Benedikt, Monatsh. Chem. **1**, 366. [9]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **171**, 311. [10]) Michael u. Norton, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1752.

Kaliumjodat und Jod in Kaliumjodid einträgt [1]). Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Nadeln, welche bei 154⁰ schmelzen.

Nitrosubstitutionsproducte des Resorcins.

(88) Mononitroresorcin, $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$, bildet sich in zwei isomeren Formen, neben anderen Producten, welche weiter unten beschrieben werden, wenn man eine ätherische Lösung von Resorcin mit Salpetersäure behandelt, welche salpetrige Säure enthält. Dieselben lassen sich leicht durch Destillation mit Wasserdampf trennen. Das flüchtige Nitroresorcin ($OH:NO_2:OH = 1:2:3$) krystallisirt aus verdünntem Weingeist in orangerothen Prismen, welche bei 85^0 schmelzen und intensiv nach Orthonitrophenol riechen.

Das nicht flüchtige Nitroresorcin (1:4:3) bildet haarfeine, citronengelbe Nadeln, welche bei 115^0 schmelzen. Seine Salze, welche gut krystallisiren, haben eine tiefgelbe bis orangerothe Farbe [2]).

Rauchende Schwefelsäure führt es in Nitroresorcinäther, $[C_6H_3(NO_2)OH]_2O$, über, welcher in hellrosarothen Nadeln oder in braunen Warzen mit einem Molecül Wasser krystallisirt. Er bildet zwei Baryumsalze und wird von concentrirter Salpetersäure in Trinitroresorcin verwandelt [3]).

Dinitroresorcin, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$, bildet sich, wenn man Stickstofftrioxid in eine ätherische Lösung von Dinitrosoresorcin leitet. Es krystallisirt aus Weingeist in hellgelben Blättchen, welche bei 142^0 schmelzen und selbst von verdünnter Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt werden [4]).

Isodinitroresorcin, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$, entsteht, wenn man Diacetylresorcin durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in die Dinitroverbindung überführt und diese durch Salzsäure zersetzt [5]). Es bildet hellbraune, glänzende Blättchen, welche bei $212{\cdot}5^0$ schmelzen und von kochender Salpetersäure nicht angegriffen werden (Benedikt und Hübl).

Trinitroresorcin, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. Durch Kochen von Blauholzextract mit Salpetersäure erhielt Chevreul 1808 einen krystallinischen Körper, welchen er als eine Verbindung einer öligen oder harzigen Materie mit Salpetersäure ansah, und der, nicht nur seiner Bildungsweise halber Welter's Bitter (Pikrinsäure) sehr nahe stehe, sondern auch weil er, wie dieses, explosive Salze bilde [6]). Erdmann fand dann 1846, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthinsäure,

[1]) Claassen, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1442. [2]) Fitz, ibid. 8, 631. [3]) Weselsky und Benedikt, Monatsh. Chem. 1, 887; Hazura u. Julius, ibid. 5, 188. [4]) Benedikt und Hübl, ibid. 2, 323. [5]) Typke, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 551. [6]) Ann. Chim. 66, 246; 73, 43.

$C_{19}H_{16}O_{10}$, deren Magnesiumsalz unter dem Namen Purrée oder Indisches Gelb im Handel vorkommt, eine Säure entsteht, welcher er, da sie ein Atom mehr Sauerstoff enthält, als die Pikrinsäure, den Namen Oxypikrinsäure gab [1]). Um dieselbe Zeit beobachteten Böttger und Will, dass, wenn gewisse Gummiharze oder Schleimharze, sowie die Extracte verschiedener Farbhölzer (Körper, von denen wir jetzt wissen, dass sie beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefern) mit Salpetersäure gekocht werden, eine der Pikrinsäure ähnliche Säure entsteht, welche sie Styphninsäure nannten, da sie nicht bitter, sondern adstringirend (στύφνος) schmeckt [2]). Sie erkannten, dass dieselbe identisch mit Chevreul's Körper ist und vermutheten, dass dieses auch für die Oxypikrinsäure der Fall sei, was Erdmann bestätigte [3]). Dass sie Trinitroresorcin ist, zeigte Schreder [4]), nachdem Stenhouse dasselbe durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Resorcin erhalten hatte [5]). Es bildet sich auch durch längere Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Metanitrophenol [6]).

Um Styphninsäure darzustellen, löst man feingepulvertes Resorcin allmälig und unter gutem Umrühren in der fünf- bis sechsfachen Menge concentrirter und etwa auf 40^0 erwärmter Schwefelsäure auf, kühlt dann auf 10 bis 12^0 ab und setzt dann nach und nach die 2- bis 2·5fache der theoretischen Menge Salpetersäure zu und zwar in der Art, dass man zuerst concentrirte Säure, die mit 10 Gewichtsprocenten Wasser vermischt, anwendet, dann concentrirte Säure ohne Wasserzusatz und zuletzt rauchende Säure, wobei man fortwährend gut umrühren muss. Man lässt dann über Nacht stehen, bringt das Gemisch in 1·5 bis 2 Raumtheile kalten Wassers und dann auf ein Saugfilter, um die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge zu trennen. Letztere liefert beim Eindampfen noch mehr Krystalle [7]).

Styphninsäure scheidet sich aus der Lösung in verdünntem Weingeist in grossen schwefelgelben, hexagonalen Krystallen ab, welche bei $175{\cdot}5^0$ schmelzen, sich bei 14^0 in 156 Thln. Wasser, reichlicher in heissem Wasser lösen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Aus seiner wässerigen Lösung, welche sauer reagirt, wird sie schon durch kleine Mengen einer starken Säure gefällt (Stenhouse).

Styphnate. Die Styphninsäure bildet zwei Reihen gelb gefärbter Salze, die meistens schwer löslich sind und beim Erhitzen stärker, als die Pikrate explodiren (Böttger und Will).

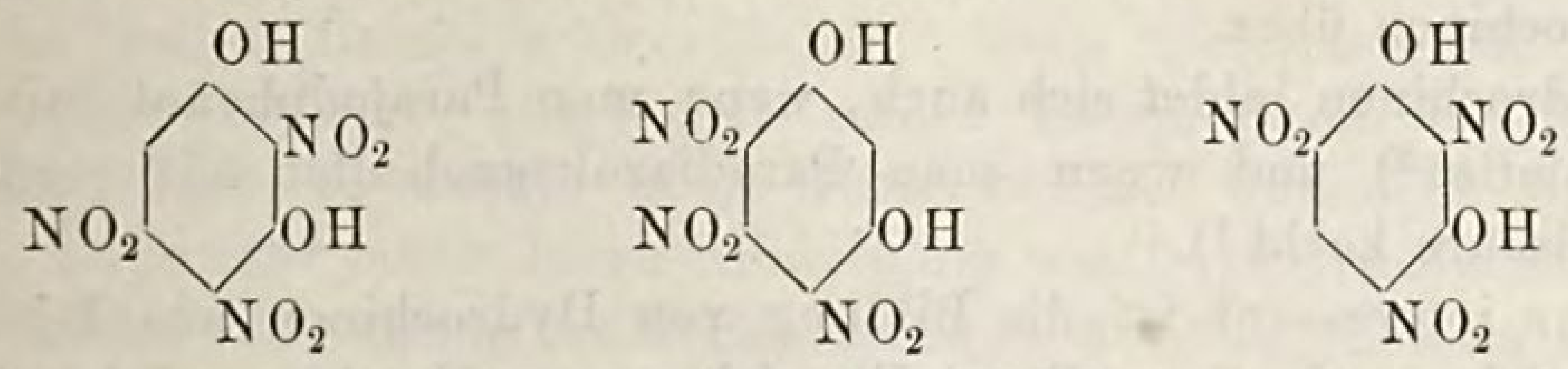
Dimethylstyphnat, $C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$, erhielt König durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Resorcindimethyläther; es krystallisirt in Blättchen, die bei 123 bis 124^0 schmelzen [8]).

1) Journ. prakt. Chem. **37**, 409. 2) Ann. Chem. Pharm. **58**, 273. 3) Journ. prakt. Chem. **38**, 355. 4) Ann. Chem. Pharm. **158**, 244. 5) Chem. News **22**, 98. 6) Bantlin, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2101; Henriques, Liebig's Ann. **215**, 321. 7) Merz und Zetter, ibid. **12**, 2037. 8) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1042.

Diäthylstyphnat, $C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Silberstyphnat und krystallisirt in langen Blättern, welche bei 120·5° schmelzen und sich am Licht rasch orangebraun färben (Stenhouse).

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak geht es leicht in Trinitrometadiamidobenzol, $C_6H(NO_2)_3(NH_2)_2$, über, ein gelbes krystallinisches Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwer löslich ist und beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in Natriumstyphnat übergeht.

Die Styphninsäure kann nur eine der folgenden Formeln haben, da sie aus Metanitrophenol erhalten worden ist:



In der ersten wie in der zweiten Formel befinden sich zwei Nitroxyle in benachbarter Stellung; eine derselben sollte nach der Regel von Laubenheimer bei der Einwirkung von Ammoniak oder Alkalien durch die Amidogruppe oder Hydroxyl ersetzt werden, was nicht der Fall ist, weshalb die dritte Formel die Constitution der Styphninsäure ausdrückt [1]).

Resorcinindophan, $C_9H_4N_4O_6$. Das Kaliumsalz, $C_9H_2K_2N_4O_6 + H_2O$, scheidet sich als schwarzbraune, metallglänzende, krystallinische Masse aus, wenn man warme Lösungen von Kaliumcyanid und Kaliumstyphnat mischt. Es explodirt beim Erhitzen und liefert durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure das freie Resorcinindophan, das kleine metallglänzende Nadeln bildet, welche sich in Wasser mit blauvioletter Farbe lösen [2]).

Tetranitroresorcin, $C_6(NO_2)_4(OH)_2$, entsteht, wie schon erwähnt, neben Trinitrophenolen und Styphninsäure bei weiterer Nitrirung von γ-Dinitrophenol (§. 74). Es ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in farblosen oder gelblichen Nadeln, welche bei 166° schmelzen und leicht sublimiren. Es ist übrigens noch fraglich, ob diese Verbindung ein Derivat des Resorcins ist.

Paradihydroxybenzol oder Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$.

(89) Durch trockene Destillation der Chinasäure erhielten Caventou und Pelletier einen krystallisirten Körper, welchen sie Brenzchinasäure

[1]) Nölting und Collin, ibid. 17, 259. [2]) Schreder, Ann. Chem. Pharm. 163, 298.

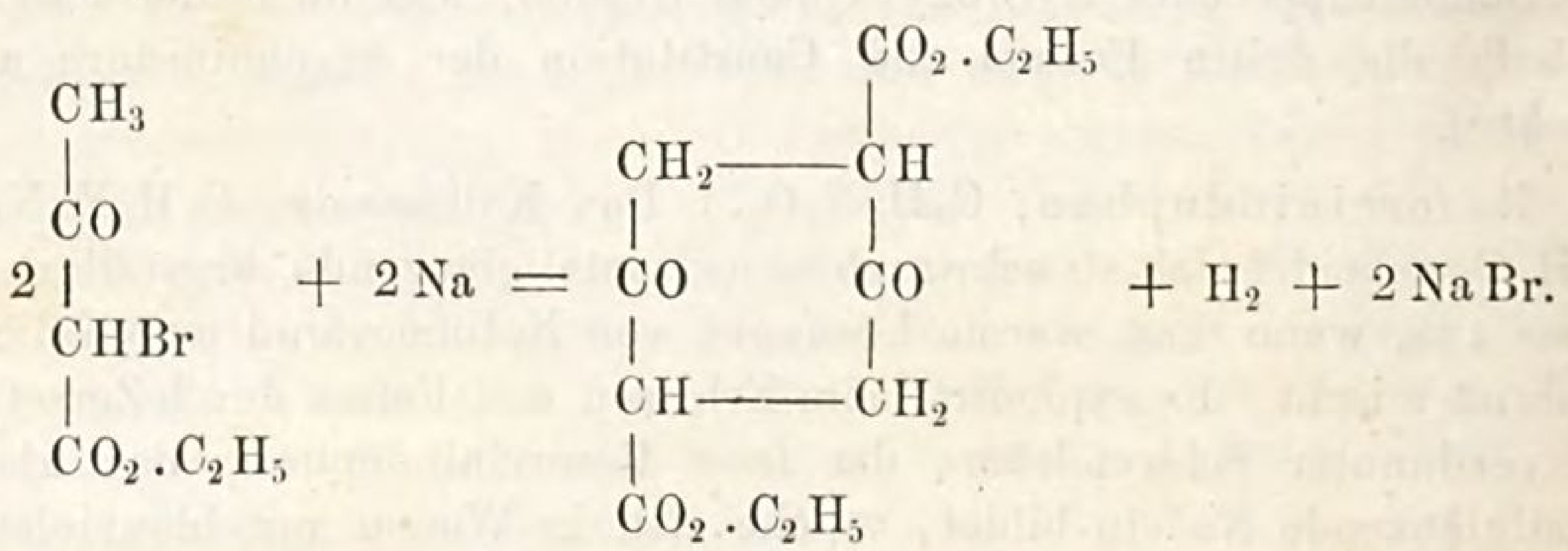
nannten, aber nur unvollständig untersuchten, was Wöhler that [1]), welcher ihr den Namen Hydrochinon gab, da er sich leicht durch Vereinigung von Wasserstoff mit Chinon, $C_6H_4O_2$, bildet, welches ein Oxydationsproduct der Chinasäure ist und das weiter unten beschrieben wird. Er fand, dass man diese Reduction bewerkstelligen kann mit Jodwasserstoff und Tellurwasserstoff; dass man aber Hydrochinon am besten erhält, wenn in eine warmgesättigte Lösung, die noch ungelöstes Chinon in Suspension enthält, Schwefeldioxid leitet:

$$C_6H_4O_2 + 2H_2O + SO_2 = C_6H_6O_2 + SO_4H_2.$$

Ausser diesen führen fast alle anderen reducirenden Körper Chinon in Hydrochinon über.

Hydrochinon bildet sich auch, wenn man Parajodphenol mit Aetzkali schmilzt [2]) und wenn man Paradiazobenzolsulfat mit verdünnter Schwefelsäure kocht [3]).

Sehr interessant ist die Bildung von Hydrochinon aus Bernsteinsäure und Acetessigsäure. Durch Einwirkung von Natrium auf den Aethylester der Ersteren entsteht Succinylbernsteinsäureester (Bd. III, 796), welcher auch durch Behandlung von Bromacetessigester mit Natrium entsteht [4]):



Durch Einwirkung von Brom geht derselbe in den Diäthylester der Hydrochinondicarbonsäure, $C_6H_4O_2(CO_2H)_2$, über. Die freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser in haarförmigen Nadeln. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid rein blau gefärbt. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Säure in Hydrochinon und Kohlendioxid [5]).

Hydrochinon findet sich auch unter den Destillationsproducten bernsteinsaurer Salze [6]).

Um es darzustellen, benutzt man Chinon, welches man am besten durch Oxydation von Anilin erhält. Man löst 1 Thl. desselben in 8 Thln. Schwefelsäure und 30 Thln. Wasser und trägt in die kalt gehaltene Lösung allmälig in kleinen Antheilen 2·5 Thle. gepulvertes Kalium-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **51**, 145; **65**, 349. [2]) Körner, Zeitsch. Chem. 1866, 622 u. 731. [3]) Weselsky und Schuler, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1159. [4]) Duisberg, ibid. **16**, 133. [5]) Herrmann, ibid. 1411; Ann. Chem. Pharm. **211**, 308. [6]) Richter, Journ. prakt. Chem. [2] **20**, 207.

dichromat ein. Zu der braunen Lösung fügt man dann Kaliumsulfit und schüttelt mit Aether aus [1]). Nachdem man letzteren abdestillirt hat, löst man den Rückstand in möglichst wenig heissem Wasser, setzt etwas schweflige Säure und Thierkohle hinzu, kocht und filtrirt [2]). Aus dem Filtrat scheidet sich das Hydrochinon beim Stehen in hexagonalen rhomboëdrischen Prismen aus, welche beim Erhitzen in monoklinen Blättchen sublimiren, die beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wieder in die erstere Form übergehen [3]). Hydrochinon ist demnach dimorph; es schmeckt schwach süsslich, schmilzt bei 169° und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. In heissem Wasser, in Alkohol und Aether ist es leicht, in kaltem Benzol schwer löslich. Beim Schmelzen mit Aetzkali bleibt es unverändert; leitet man seinen Dampf durch eine schwach glühende Röhre, so zerfällt es in Wasserstoff und Chinon [4]). Letzteres entsteht auch sehr leicht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, weshalb es Silbernitratlösung beim Erwärmen und Fehlingslösung schon in der Kälte reducirt. Auch Eisenchlorid oxydirt es leicht, wodurch es sich von seinen Isomeren unterscheidet, von Brenzcatechin ausserdem dadurch, dass es von Bleizucker nicht gefällt wird. Löst man es in einer heissen Lösung desselben, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $2[C_6H_6O_2 + (C_6H_5O_2)_2Pb] + 3H_2O$ in schief rhombischen Prismen aus (Wöhler).

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine kalt gesättigte Lösung von Hydrochinon und erwärmt gelinde, sobald sich Krystalle ausscheiden, und lässt das Gas durchströmen, so lösen sie sich wieder auf und beim Erkalten scheidet sich die Verbindung $(C_6H_6O_2)_3SH_2$ in farblosen, durchsichtigen Rhomboëdern aus, welche geruchlos und im trockenen Zustande haltbar sind. Kaltes Wasser zerlegt sie langsam, kochendes rasch in ihre Bestandtheile.

Wendet man eine warme, etwa bei 40° gesättigte Lösung an, so erhält man lange farblose Prismen von $(C_6H_6O_2)_2SH_2$, welche sich wie die vorhergehende Verbindung verhalten [5]).

Leitet man Schwefeldioxid in eine Lösung von Hydrochinon, so bilden sich gelbe Rhomboëder von $(C_6H_6O_2)_3SO_2$, welche beim Erwärmen sich zersetzen [6]).

(90) Hydrochinonmethyläther, $C_6H_4(OCH_3)OH$, wurde zuerst, neben Hydrochinon, als Zersetzungsproduct des Arbutins (s. unten) erhalten. Er bildet sich, neben dem Dimethyläther, wenn man Hydrochinon mit Aetzkali und Kaliummethylsulfat auf 170° erhitzt [7]). Leichter erhält man ihn, indem man 1 Thl. Kali, 2 Thle. Hydrochinon und 3 Thle. Methyljodid

1) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 2003; **11**, 1102. 2) Ekstrand, ibid. **11**, 713; siehe auch Seyda, ibid. **16**, 687. 3) Lehmann, Jahresb. Chem. 1877, 506. 4) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. **175**, 68; **177**, 336; Hesse, ibid. **114**, 297. 5) Wöhler, ibid. **69**, 294. 6) Clemm, ibid. **110**, 357; s. auch Hesse, ibid. **114**, 300. 7) Hlasiwetz und Habermann, ibid. **177**, 338.

mit etwas Methylalkohol am Rückflusskühler digerirt, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, worauf man den Methylalkohol verdunsten lässt und den Rückstand im Dampfstrome destillirt, mit welchem sich nur der Dimethyläther verflüchtigt. Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen und der letztere abdestillirt, wobei der Monomethyläther nebst etwas Hydrochinon zurückbleibt, welche man durch kaltes Benzol trennt, in dem der Methyläther leicht löslich ist und welchen man nach Entfernung des Benzols rectificirt [1]). Er krystallisirt in rhombischen Blättern oder prismatischen Tafeln, schmilzt bei 53° und siedet bei 243°. Von Eisenchlorid wird er nicht oxydirt, reducirt aber Silbernitratlösung beim Erwärmen.

Hydrochinondimethyläther, $C_6H_4(OCH_3)_2$, erhält man am besten, indem man 10 Thle. Hydrochinon, 12 Thle. Aetzkali und 30 Thle. Methyljodid mit dem doppelten Raumtheil Holzgeist verdünnt, unter einem Ueberdruck von 200 mm am Rückflusskühler erwärmt. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder Weingeist erhält man es in prachtvollen Blättern, welche bei 56° schmelzen [2]). Gegen Eisenchlorid und Silbernitrat verhält es sich, wie die vorhergehende Verbindung.

Wenn man zu einer concentrirten Lösung von dem Methyläther und Aetzkali 15 bis 20 Raumtheile Aether fügt, so scheidet sich das Phenat, $C_6H_4(OCH_3)OK$, als krystallinisches Pulver aus, oder wenn die Materialien nicht wasserfrei sind, krystallisirt es in Tafeln [3]).

Hydrochinonäthyläther, $C_6H_4(OC_2H_5)OH$, ist leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in sehr dünnen, atlasglänzenden Blättchen; er schmilzt bei 66° und siedet bei 246 bis 247° [4]).

Hydrochinondiäthyläther, $C_6H_4(OC_2H_5)_2$, bildet grosse, dünne Blätter, welche bei 72° schmelzen und mit Wasserdampf flüchtig sind [5]).

Fiala [6]) hat folgende gemischte Aether des Hydrochinons dargestellt; dieselben riechen aromatisch, fenchelartig und haben einen brennenden Geschmack:

		Schmelzpunkt
$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OC_2H_5\end{cases}$	Krystalle	39°
$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OC_3H_7\end{cases}$	Krystalle	26°
$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OC_2H_3(CH_3)_2\end{cases}$	flüssig	—

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **200**, 254; Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1989. [2]) Mühlhäuser, Ann. Chem. Pharm. **207**, 252. [3]) Michael, Americ. Chem. Journ. **5**, 176. [4]) Hantzsch, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 246; Wichelhaus, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1501. [5]) Rakowski, Neues Handwörterb. **2**, 560. [6]) Monatsh. Chem. **5**, 232.

(91) Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$. Dieses Glykosid fand Kawalier in den Blättern der Bärentraube *(Arbutus s. Arctostaphylos uva ursi)* und zeigte, dass es durch Emulsin (§. 67) in Traubenzucker und Arctuvin gespalten wird [1]). Strecker, welcher letztere Verbindung als Hydrochinon erkannte, stellte die Zusammensetzung des Arbutins fest und bewirkte seine Spaltung auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure [2]). Es findet sich auch in den Blättern des Wintergrüns *(Pyrola umbellata)* [3]). Um es darzustellen, kocht man die Blätter mit Wasser aus, setzt Bleiessig zur Lösung, um Gerbsäure u. s. w. zu fällen, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft ein. Arbutin krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, welche $^1/_2$ Molecül Krystallwasser enthalten, welches bei 100° entweicht. Es schmeckt bitter und giebt mit verdünntem Eisenchlorid eine hellblaue Färbung. Erhitzt man es mit Essigsäureanhydrid, so entsteht das Pentacetat, $C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7$, welches aus heissem Weingeist in Nadeln oder Blättchen krystallisirt.

Aus diesen verschiedenen Reactionen geht hervor, dass Arbutin ein Aether der Dextrose und zugleich ein Phenol ist; seine Constitution wird daher durch folgende Formel ausgedrückt (Schiff [4]):

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ (CH.OH)_4 \\ | \\ CH_2.OC_6H_4.OH \end{array}$$

Zu einer anderen Auffassung gelangten Hlasiwetz und Habermann, welche für Arbutin die Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ aufstellten, da sie fanden, dass es bei der Zersetzung gleiche Molecüle Hydrochinon und Hydrochinonmethyläther liefert [5]). Wahrscheinlicher aber ist Arbutin ein Gemisch der Glykoside beider Verbindungen [6]) und zwar, wie die Analysen verschiedener Präparate zeigen, in wechselnden Verhältnissen. Durch fractionirte Krystallisation eines solchen Gemisches gelang es Schiff, reines normales Arbutin zu erhalten, welches in 2 bis 3 cm langen Nadeln krystallisirt, die bei 110° bis 115° getrocknet, bei 165° bis 166° schmelzen [7]).

Ein arbutinfreies Methylarbutin, $C_{12}H_{15}(CH_3)O_7$, dagegen konnte er damals nicht gewinnen. Michael erhielt es aber künstlich, indem er eine Lösung von 11 Thln. der oben erwähnten Kaliumverbindung des Methylhydrochinons und 25 Thln. Acetochlorhydrose in absolutem Alkohol mehrere Tage stehen liess (s. Phenolglykosid §. 67). Es krystallisirt aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, welche ein halbes Molecül Krystallwasser enthalten und im wasserfreien Zustande bei 168° bis 169°

1) Ann. Chem. Pharm. **84**, 356. 2) Ibid. **107**, 228. 3) Zwenger und Himmelmann, ibid. **129**, 205. 4) Schiff, ibid. **154**, 237. 5) Ibid. **177**, 342. 6) Fittig, Org. Chem., 10. Aufl., 638. 7) Ann. Chem. Pharm. **206**, 159.

schmelzen. Methylarbutin giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und wird beim Erhitzen mit Säuren oder durch Emulsin leicht zersetzt [1]). Schiff erhielt dann dieselbe Verbindung durch Erhitzen einer Lösung vom gewöhnlichen Arbutin, Methyljodid in Aetzkali und Methylalkohol. Dasselbe erhielt ein Molecül Krystallwasser und schmolz im wasserfreien Zustande bei 175⁰ bis 176⁰. Er fand ferner, dass Gemische der beiden Glykoside niedriger schmelzen, als jedes für sich, und glaubt, dass der wahre Schmelzpunkt des reinen Arbutins etwas höher als 197·5⁰ ist, welchen er schon früher beobachtet hatte [2]).

Diacetohydrochinon, $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$, entsteht durch Erhitzen von Hydrochinon mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid und krystallisirt in Tafeln oder Blättern, welche bei 123⁰ bis 124⁰ schmelzen und leicht in Nadeln sublimiren. Es ist leicht in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol und heissem Wasser löslich [3]).

Hydrochinonäthylcarbonat, $C_6H_4(O.CO_2C_2H_5)_2$, erhält man durch Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf ein Gemisch von Aetzkali und Hydrochinon; es krystallisirt aus absolutem Alkohol in grossen Nadeln, die bei 101⁰ schmelzen, bei 310⁰ sieden, und von Alkalien oder Säuren selbst beim Erwärmen nicht angegriffen werden [4]).

Acetonhydrochinon, $C_6H_6O_2.C_3H_6O$, entsteht durch directe Verbindung ihrer Bestandtheile und bildet schöne, durchsichtige, monokline Krystalle, welche an der Luft Aceton abgeben und undurchsichtig werden ohne zu zerfallen. Dasselbe ist eine dem Chinhydron (s. unten) analog zusammengesetzte Verbindung [5]).

Thiohydrochinon, $C_6H_4(SH)_2$, erhält man durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Benzoldisulfonchlorid; es krystallisirt in sechsseitigen Blättchen, welche bei 98⁰ schmelzen. Sein Bleisalz, $C_6H_4S_2Pb$, ist ein gelbrother Niederschlag [6]).

Chlorsubstitutionsproducte des Hydrochinons.

(92) Dieselben bilden sich nicht direct durch Einwirkung von Chlor auf Hydrochinon, da dasselbe so leicht in Chinon übergeht. Man erhält sie aber durch Reduction der Substitutionsproducte des Chinons, sowie wenn man sie mit Salzsäure vereinigt.

Chlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)_2$, erhielt Wöhler, indem er Chinon mit concentrirter Salzsäure übergoss [7]) und Städeler durch

[1]) Americ. Chem. Journ. 5, 176; Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2079. [2]) Ibid. 15, 1841, siehe auch Liebig's Ann. 221, 365. [3]) Rakowski, Neues Handwörterb. 2, 560; Hesse, Ann. Chem. Pharm. 200, 244; Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 470. [4]) Bender, ibid. 13, 697; Wallach, Ann. Chem. Pharm. 226, 85. [5]) Habermann, Monatsh. Chem. 5, 329. [6]) Körner u. Monselise, Jahresber. 1876, 450. [7]) Ann. Chem. Pharm. 51, 155.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Chlorchinon [1]. Es ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in Prismen, die bei 98^0 schmelzen [2].

α-Dichlorhydrochinon, $C_6H_2Cl_2(OH)_2$ (Cl : Cl = 2 : 5), stellte Städeler aus dem entsprechenden Dichlorchinon dar; es entsteht auch durch Vereinigung von Monochlorhydrochinon mit Salzsäure (Levy und Schultz). Es ist in heissem Wasser viel leichter löslich, als in kaltem und krystallisirt in sehr langen Nadeln oder kurzen, dicken Prismen, die bei 164^0 schmelzen.

β-Dichlorhydrochinon (Cl : Cl = 2 : 6) ist durch Reduction des β-Dichlorchinons erhalten worden. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in gelblichen Blättchen und schmilzt bei 157^0 bis 158^0 [3].

Trichlorhydrochinon, $C_6HCl_3(OH)_2$, bildet sich durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Trichlorchinon [4], sowie, neben Trichlorchinon und andern Producten, wenn man Benzol mit Kaliumchlorat und verdünnter Schwefelsäure behandelt [5]. Es ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in Prismen, welche bei 134^0 schmelzen.

Tetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4(OH)_2$, erhält man durch Reduction von Tetrachlorchinon (Städeler, Gräbe). Es bildet in Wasser unlösliche Blättchen, löst sich leicht in Weingeist und Alkalien und reducirt Silberlösung. In einem Luftstrome erhitzt, sublimirt es, unter theilweiser Zersetzung, in langen, flachen Nadeln.

Sein Dimethyläther, $C_6Cl_4(OCH_3)_2$, bildet sich, wenn Hydrochinondimethyläther in essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt wird. Er krystallisirt in Nadeln, welche bei 153^0 bis 154^0 schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren [6].

Bromsubstitutionsproducte des Hydrochinons.

(93) Dieselben entstehen in ähnlicher Weise, wie die Chlorsubstitutionsproducte, können aber auch durch directe Bromirung des Hydrochinons erhalten werden.

Bromhydrochinon, $C_6H_3Br(OH)_2$, erhält man durch Vereinigung von Chinon und Bromwasserstoff [7], sowie wenn man eine Lösung von Brom in Chloroform langsam in ätherische Lösung von Hydrochinon mit Chloroform einfliessen lässt [8]. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 69, 307. [2]) Levy u. Schultz, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1427. [3]) Faust, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 154. [4]) Städeler, Gräbe, ibid. 146, 25; Stenhouse, ibid. Suppl. 6, 214. [5]) Krafft, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 797. [6]) Habermann, ibid. 11, 1035. [7]) Wichelhaus, ibid. 12, 1504. [8]) Sarauw, Liebig's Ann. 209, 105.

krystallisirt aus Ligroïn in seideglänzenden Blättchen, welche bei 110° bis 111° schmelzen.

Dibromhydrochinon, $C_6H_2Br_2(OH)_2$, erhält man durch Einwirkung von Brom auf Hydrochinon in warmer essigsaurer Lösung [1]), und es entsteht auch, wenn man Chinon (Wichelhaus), oder Bromchinon (Sarauw) mit Bromwasserstoffsäure erhitzt. Es ist in kaltem Wasser kaum löslich und krystallisirt aus kochendem in langen Nadeln, welche bei 186° schmelzen. Mischt man die Lösungen von Brom und Chinon in Chloroform, so entsteht eine dem Dibromhydrochinon isomere Verbindung, welche aus Ligroïn in schwefelgelben Nadeln krystallisirt, die bei 86° bis 87° schmelzen und von Wasser, besonders schnell beim Erhitzen, in Bromwasserstoff und Brom zerfallen, aber von selbst allmälig in Dibromhydrochinon übergehen (Sarauw). Dieses eigenthümliche Additionsproduct hat wohl folgende Constitution: $C_6H_3Br\begin{cases}OH\\OBr\end{cases}$.

Tribromhydrochinon, $C_6HBr_3(OH)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dibromchinon, sowie die von Brom auf Hydrochinon oder Chinon (Sarauw):

$$C_6H_4O_2 + 2Br_2 = C_6H_3Br_3O_2 + HBr.$$

Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leicht löslich und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche bei 136° schmelzen.

Tetrabromhydrochinon, $C_6Br_4(OH)_2$, erhält man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Tetrabromchinon [2]), oder wenn man es mit Jodwasserstoff und Phosphor behandelt [3]). Ferner entsteht es durch Vereinigung von Tribromchinon mit Bromwasserstoff und Einwirkung von Brom auf Hydrochinon in essigsaurer Lösung (Sarauw).

Nitrosubstitutionsproducte des Hydrochinons.

(94) Nitrohydrochinon, $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$, ist im freien Zustande nicht bekannt; aber verschiedene seiner Aether sind durch Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrochinonäther erhalten worden.

	Schmelzpunkt
Monomethyläther, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)OH$, orangegelbe Nadeln	83°
Dimethyläther, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$, goldgelbe Nadeln	71·5°
Monäthyläther, $C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)OH$, hochgelbe Nadeln . .	83°
Diäthyläther, $C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)_2$, goldgelbe Nadeln	49°

Dinitrohydrochinon, $2C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2 + 3H_2O$, erhielt Strecker durch Kochen von Dinitroarbutin mit verdünnter Schwefel-

[1]) Benedikt, Monatsh. Chem. 1, 345. [2]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 91, 310. [3]) Ibid. Suppl. 8, 20.

säure [1]) und Nietzki, indem er das unten beschriebene Diacetat mit kalter Natronlauge behandelte [2]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, goldglänzenden, flachen Nadeln, welche das Krystallwasser bei 100° unter Verwitterung verlieren und dann unter Bräunung bei 135° bis 136° schmelzen. Es färbt die Haut intensiv carminroth; seine gelbe Lösung färbt sich durch allmäligen Zusatz eines Alkalis erst blutroth und dann blauviolett. Seine ammoniakalische Lösung wird beim Kochen purpurroth und hinterlässt beim Verdunsten metallgrüne Krystalle.

Seine Aether werden ähnlich denen des Nitrochinons erhalten [3]).

	Schmelzpunkt
Monomethyläther, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)OH$, grünliche Nadeln	102°
Dimethyläther, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$, gelbe Krystalle	169° bis 170°
Monäthyläther, $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)OH$, bräunlichgelbe Nadeln .	71°
α-Diäthyläther } $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$ { citronengelbe Blättchen	176°
β-Diäthyläther } $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$ { „ „	130°

Diacetodinitrohydrochinon, $C_6H_2(NO_2)_2(C_2H_3O_2)_2$, entsteht durch Auflösen von Hydrochinondiacetat in rauchender Salpetersäure [4]) und krystallisirt aus Weingeist in schwefelgelben Nadeln, welche bei 96° schmelzen.

Trinitrohydrochinon, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. Sein Dimethyläther entsteht, wenn man eine essigsaure Lösung von Hydrochinondimethyläther in ein gut gekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure einträgt; er krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln, welche bei 100° bis 101° schmelzen (Habermann).

Der Diäthyläther entsteht durch Nitrirung der beiden Dinitrohydrochinondiäthyläther und bildet lange, strohgelbe Nadeln, die bei 133° schmelzen (Nietzki).

Chinon oder Benzochinon, $C_6H_4O_2$.

(95) Diesen Körper erhielt Woskresensky durch Oxydation von Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4CO_2H$, mit Braunstein und Schwefelsäure und nannte ihn Chinoyl [5]), welchen Namen Berzelius in den jetzt gebräuchlichen umänderte. Es entsteht auch durch Oxydation von Quercit, $C_6H_7(OH)_5$ (s. unten) [6]), Kaffeegerbsäure, dem Extract der Kaffeebohnen, der Blätter des Kaffeestrauches, der Stechpalme und anderer Pflanzen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **118**, 293. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 470. [3]) Weselsky u. Benedikt, Monatsh. Chem. **2**, 369; Mühlheimer, Liebig's Ann. **207**, 253; Habermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1037; Nietzki, ibid. **11**, 1448; **12**, 39; Liebig's Ann. **215**, 125. [4]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 470. [5]) Ann. Chem. Pharm. **27**, 268. [6]) Prunier, Compt. rend. **82**, 1113.

stoffe [1]), sowie vieler Paradisubstitutionsproducte des Benzols, wie Paradiamidobenzol [2]), Paramidophenol [3]), Paramidobenzolsulfonsäure (Sulfanilsäure) [4]), Phenolparasulfonsäure [5]) u. s. w. Man erhält es auch durch Oxydation von Anilin (Hofmann), auf welche Weise man es am besten darstellt und dabei gerade so verfährt, wie bei Hydrochinon angegeben ist, setzt aber zu der erhaltenen braunen Lösung noch einen Theil Kaliumdichromat und erwärmt nach einigen Stunden auf etwa 35°. Die erkaltete Lösung wird mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten Chinon in goldgelben Blättern zurücklässt [6]). Man kann es auch durch directe Oxydation von Benzol erhalten, indem man 4 Thle. desselben mit 1 Thl. Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2, gelinde erhitzt, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt und ein brauner Niederschlag ausscheidet, der wohl die Formel $C_6H_4(OCrOCl)_2$ hat, da er durch Wasser in Chromoxid, Salzsäure und Chinon, welches im überschüssigen Benzol gelöst bleibt, zerlegt wird [7]).

Wöhler, welcher zuerst das aus Chinonsäure dargestellte Chinon näher untersuchte [8]), beschreibt es, wie folgt: „Es giebt wohl wenige Stoffe, die eine so grosse Krystallisationsfähigkeit haben, wie dieser. Bei der Sublimation erhält man selbst mit kleinen Mengen zolllange Krystalle. Nach dem Schmelzen erstarrt es sehr krystallinisch. In siedendem Wasser ist es mit gelbrother Farbe in Menge löslich und krystallisirt dann beim Erkalten in langen, aber weniger durchsichtigen Prismen, die etwas dunkler und weniger schön gelb sind, als die durch Sublimation gebildeten"

„Seine Auflösung färbt die Haut unabwaschbar braun. Es ist so flüchtig, dass es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Seite des Gefässes zur anderen sublimirt. Sein starker, Nase und Augen reizender Geruch hinterlässt noch lange eine ähnliche Wirkung wie Jod oder Chlor."

Chinon ist leicht in heissem Weingeist und Ligroïn löslich und krystallisirt aus letzterem in schön gelben Prismen [9]), welche bei 115·7° schmelzen [10]). Das specifische Gewicht des Dampfes fand Hofmann gleich 3·72 und 3·79, wodurch das bis dahin noch etwas zweifelhafte Moleculargewicht sicher festgestellt wurde [11]). Seine alkalische Lösung wird an der Luft bald dunkelbraun, aber auch seine wässerige Lösung färbt sich, der Luft ausgesetzt, immer dunkler gelbroth und setzt dann eine schwarzbraune Substanz ab (Wöhler). In Gegenwart von Natriumacetat findet diese Zersetzung rascher, besonders schnell

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **54**, 100; **89**, 244. [2]) Hofmann, Jahresber. 1863, 415. [3]) Körner, Kekulé's Org. Chem. **3**, 103; Andresen, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 173. [4]) Ador u. Meyer, Ann. Chem. Pharm. **159**, 7. [5]) Schrader, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 760. [6]) Nietzki, ibid. **10**, 1934. [7]) Etard, Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 270. [8]) Ann. Chem. Pharm. **51**, 148; **65**, 349. [9]) Hesse, ibid. **200**, 240. [10]) Hesse, ibid. **114**, 300. [11]) Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 583.

beim Erwärmen, statt, wobei sich das Acetat nicht verändert. Dabei entsteht eine gewisse Menge Hydrochinon, das man durch Ausschütteln mit Aether isoliren kann [1]). Dass es durch reducirende Substanzen leicht in letzteres übergeführt wird, ist schon erwähnt worden. Es wirkt daher als starkes Oxydationsmittel und zersetzt Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Jod; es ist aber nicht giftig, trotz seines heftigen Geruchs und seiner Wirkung auf die lebende Haut; 0·5 und sogar 1 g einem Hunde gegeben, liessen gar keine Wirkungen wahrnehmen. Es war nicht im Harn zu finden und war nicht zu ermitteln, was aus ihm geworden war [2]).

Um in Wasser gelöstes Chinon nachzuweisen, setzt man einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Hydrocoerolignon, $C_{12}H_4(OCH_3)_2(OH)_2$, hinzu. Die Lösung wird sofort gelbroth und scheidet dann unter Wiederentfärbung stahlblau schillernde Nadeln von Coerolignon, $C_{12}H_4(OCH_3)_4O_2$, aus. Man kann so noch 1 Thl. Chinon in 200 000 Thln. Wasser erkennen. Bei grösserer Verdünnung tritt nur die Färbung, ohne Ausscheidung der Nadeln, ein und dieselbe ist noch sichtbar, wenn 1 Thl. Chinon in 1 000 000 Thln. Wasser enthalten ist [3]).

Dihydroxychinon, $C_6H_2(OH)_2O_2$, ist nicht bekannt; sein Dimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$, entsteht durch Oxydation der Dimethyläther des Propylpyrogallols und Acetopyrogallols (s. u.). Er krystallisirt in gelben Nadeln und geht durch Reduction in Tetrahydroxybenzoldimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_2(OH)_2$, über, welcher farblose Nadeln bildet, die bei 160° schmelzen. Gleiche Molecüle der zwei Aether vereinigen sich zu einer Verbindung, welche in schönen rothen Nadeln krystallisirt [4]). (Siehe Chinhydron).

Trioxychinon, $C_6H(OH)_3O_2$, entsteht, wenn salzsaures Amidodiimidoresorcin mit verdünnter Salzsäure auf 140° bis 150° erhitzt wird:

$$C_6H(NH_2)(OH)_2(NH)_2 + 3H_2O = C_6H(OH)_3O_2 + 3NH_3.$$

Es bildet dunkel messinggelbe Schuppen oder ein amorphes, fast schwarzes Pulver, das in Wasser nicht, in Aether kaum und in siedendem Alkohol wenig löslich ist. In Alkalien löst es sich mit brauner Farbe; die Lösung wird durch Metallsalz gefällt. So erhält man auf Zusatz von Silbernitrat zu der ammoniakalischen Lösung das Silbersalz $C_6H(AgO)_3O_2$ als schwarzbraunen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen fast schwarz mit einem Stich ins Grüne wird und lebhaften, messinggelben Reflex zeigt.

Acetylchlorid bildet das Triacetat, $C_6H(C_2H_3O_2)_3O_2$, das aus Eisessig in dunkeln, wenig deutlichen Schüppchen krystallisirt [5]).

[1]) Hesse, Liebig's Ann. 220, 365. [2]) Wöhler und Frerichs, Ann. Chem. Pharm. 65, 343. [3]) Liebermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1615. [4]) Hofmann, ibid. 11, 332. [5]) Merz u. Zetter, ibid. 12, 2043.

Chlorsubstitutionsproducte des Chinons.

(96) Monochlorchinon, $C_6H_3ClO_2$, entsteht, wenn man ein chinasaures Salz mit Kochsalz, Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt [1], sowie durch Oxydation von Chlorhydrochinon mit einer eiskalten Lösung von Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure [2]. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich und bildet gelbrothe, rhombische Krystalle, welche chinonartig riechen, bei 57° schmelzen und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen.

Paradichlorchinon, $C_6H_2Cl_2O_2$ (Cl : Cl = 2 : 5), erhielt Städeler, neben der vorhergehenden Verbindung, und Carius stellte es durch Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol dar [3]. Es entsteht auch, wenn man α-Dichlorhydrochinon mit verdünnter Salpetersäure oder Paradichloranilin mit Chromsäurelösung oxydirt (Levy und Schultz) und krystallisirt in dunkelgelben, monoklinen Tafeln, die bei 159° schmelzen. Es ist mit Wasserdampf flüchtig, in Wasser nicht und in kaltem Alkohol kaum löslich, während es sich in kochendem Alkohol leicht löst.

Metadichlorchinon (Cl : Cl = 2 : 6) entsteht durch Einwirkung von kalter, rauchender Salpetersäure auf Trichlorphenol [4], oder wenn man Stickstofftrioxid in dessen wässerige Lösung einleitet [5]. Es ist in Wasser und kaltem Weingeist etwas löslich und krystallisirt aus kochendem Weingeist oder Ligroïn in grossen, rhombischen, strohgelben Prismen, welche bei 120° schmelzen und leicht sublimiren. Man erhält es auch durch Oxydation von Metadichlorparadiamidobenzol [6].

Trichlorchinon, $C_6HCl_3O_2$. Woskresensky erhielt durch Einwirkung von Chlor auf Chinon eine Verbindung von dieser Zusammensetzung, welche er Chlorchinoyl nannte, die aber nach seinen Angaben, sowie nach den Erfahrungen, welche seitdem über gechlorte Chinone gemacht wurden, jedenfalls ein Gemisch war. Trichlorchinon wurde zuerst rein, neben Tetrachlorchinon und der vorher erwähnten Verbindung von Städeler, durch Chlorirung von Chinasäure erhalten. Durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf viele aromatische Substanzen entsteht ein Gemenge von Trichlorchinon und Tetrachlorchinon, wie Gräbe [7] nachwies, während früher angenommen wurde, dass sich dabei nur die letztere Verbindung bilde.

1) Städeler, Ber. deutsch. chem. Ges. **69**, 302. 2) Levy u. Schultz, ibid. **210**, 144. 3) Ann. Chem. Pharm. **143**, 316. 4) Faust, ibid. **149**, 153. 5) Weselsky, Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 646. 6) Levy, ibid. **16**, 1444. 7) Ann. Chem. Pharm. **146**, 1.

Um Trichlorchinon darzustellen, benutzt man das von Gräbe angegebene und von Knapp u. Schultz modificirte Verfahren [1]). Man löst einen Theil Phenol in dem gleichen Gewicht Schwefelsäure bei 100^0 auf. Die so erhaltene Phenolsulfonsäure bringt man in eine heisse, wässerige Lösung von 4 Thln. Kaliumchlorat und fügt überschüssige, rohe Salzsäure hinzu, worauf bald eine heftige Reaction eintritt, die man nach 24 stündigem Stehen durch Einleiten von Wasserdampf beendigt. Das Gemenge von Trichlorchinon und Tetrachlorchinon wird mit heissem Wasser und kaltem Alkohol gewaschen, dann in Wasser aufgeschwemmt und die Flüssigkeit mit Schwefeldioxid gesättigt, worauf man stehen lässt, bis die Krystalle farblos geworden sind. Kochendes Wasser zieht dann nur Trichlorhydrochinon aus, während Tetrachlorhydrochinon zurückbleibt. Durch Zusatz von rauchender Salpetersäure auf die heisse Lösung des Ersteren scheidet sich Trichlorchinon aus. Nach Stenhouse löst man besser in heissem schwefelsäurehaltigem Wasser und setzt Kaliumdichromat zu [2]). Zur Reinigung krystallisirt man das Trichlorchinon aus Alkohol um. Es entsteht auch durch Einwirkung von Chromoxychlorid auf Benzol [3]):

$$4\,Cr\,O_2\,Cl_2 + C_6\,H_6 = C_6\,H\,Cl_3\,O_2 + 2\,Cr_2\,O_3 + 5\,H\,Cl.$$

Ferner erhält man es, neben Tetrachlorchinon, wenn man Chlorkalk zu einer siedenden Lösung von Paramidophenol [4]) in Salzsäure fügt oder Trichloramidophenol mit Bromwasser versetzt [5]). Es krystallisirt in grossen, gelben Blättchen, welche bei 165^0 bis 166^0 schmelzen, in kaltem Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, aber in heissem leicht löslich sind.

(97) Tetrachlorchinon, $C_6\,Cl_4\,O_2$, wurde zuerst von Erdmann durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Chlorisatin erhalten und Chloranil genannt [6]), welcher Name noch jetzt in Gebrauch ist. Fritzsche erhielt es durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Anilin [7]) und Hofmann aus Phenol, Chinon, Chloranilin, Salicylsäure, Salicylaldehyd, Isatin u. s. w. [8]). Seitdem ist es häufig als Endproduct der Wirkung obiger Reagentien auf aromatische Körper beobachtet worden. Dass der so erhaltene Körper stets Trichlorchinon enthält, ist schon erwähnt worden. Es entsteht auch, wenn das symmetrische Tetrachlorbenzol mit concentrirter Salpetersäure oxydirt wird, während seine Isomeren es nicht liefern [9]). Auch Perchlorphenol wird in dieser Weise in Chloranil verwandelt [10]).

Seine Darstellung aus Phenol ist schon beschrieben worden; es wird dabei zunächst als Tetrachlorhydrochinon isolirt, und dieses durch Salpetersäure oxydirt. Um noch etwa beigemengtes Trichlorchinon zu

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 174. [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 218. [3]) Carstanjen, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 633. [4]) Schmitt u. Andresen, Journ. prakt. Chem. [2] 23, 436. [5]) Ibid. 24, 434. [6]) Ann. Chem. Pharm. 48, 309. [7]) Neues Handwörterbuch 2, 561. [8]) Ann. Chem. Pharm. 52, 57. [9]) Beilstein u. Kurbatow, ibid. 192, 236. [10]) Merz u. Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 460.

entfernen, zieht man wiederholt mit heissem Alkohol aus. Will man das bei seiner Darstellung erhaltene Trichlorchinon ebenfalls in Chloranil verwandeln, so kocht man es längere Zeit mit concentrirter Salzsäure und oxydirt das so erhaltene Tetrachlorhydrochinon mit rauchender Salpetersäure (Knapp u. Schultz).

Man kann auch nach Stenhouse das durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Phenol erhaltene Gemisch in Chloranil überführen, indem man es im gleichen Gewicht Wasser vertheilt, das halbe Gewicht Jod zusetzt und Chlor einleitet, bis dieses nur noch träge absorbirt wird, worauf man das gebildete Chloranil abdestillirt.

Chloranil wird in der Farbenindustrie benutzt und im Grossen, wie oben angegeben, oder durch Oxydation von Trichlorphenol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten.

Chloranil ist in Wasser nicht und in kaltem Alkohol sehr wenig löslich; in kochendem löst es sich nur schwer und etwas leichter in Aether. Es krystallisirt in goldgelben Blättchen oder aus siedendem Benzol in hellgelben, durchsichtigen Prismen [1]), fängt bei 150° an zu verdampfen, sublimirt rasch bei 210°, schmilzt erst bei einer hohen Temperatur und siedet unter theilweiser Zersetzung. Von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser wird es nicht angegriffen, und dieses erklärt, warum es so häufig als Endproduct der Einwirkung oxydirender und zugleich chlorirender Agentien auf viele Körper auftritt. Erhitzt man es mit Phosphorpentachlorid auf 180°, so entsteht Hexchlorbenzol (Gräbe):

$$C_6Cl_4O_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2POCl_3 + Cl_2.$$

Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160° bis 180° wird es in Diacetotetrachlorhydrochinon verwandelt:

$$C_6Cl_4O_2 + 2C_2H_3OCl = C_6Cl_4(O.C_2H_3O)_2 + Cl_2.$$

Dass Reductionsmittel es in Tetrachlorhydrochinon überführen, ist schon erwähnt worden; dieses findet aber auch statt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder noch leichter mit Bromwasserstoffsäure [2]):

$$C_6Cl_4O_2 + 2HBr = C_6Cl_4(OH)_2 + Br_2.$$

Trägt man Chloranil in eine verdünnte Lösung von saurem Kaliumsulfit ein, so bildet sich das Kaliumsalz der Dichlorhydrochinondisulfonsäure [3]):

$$C_6Cl_4O_2 + 3SO_3KH + H_2O = C_6Cl_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 2HCl + SO_4KH,$$

welches in farblosen Täfelchen krystallisirt. Die freie Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Sie und die Lösungen ihrer Salze werden durch Eisenchlorid indigblau gefärbt.

[1]) Levy u. Schultz, Liebig's Ann. **210**, 154. [2]) Levy u. Schultz, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1430; Sarauw, Liebig's Ann. **209**, 125. [3]) Hesse, ibid. **114**, 324; Greiff, Jahresb. 1863, 392.

Behandelt man Chloranil mit einer concentrirten Lösung des sauren, oder besser des normalen Kaliumsulfits, so entsteht, neben der vorhergehenden Verbindung, hauptsächlich das Kaliumsalz der Thiochronsäure[1]):

$$C_6Cl_4O_2 + 5\,SO_3K_2 + H_2O = C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4 + 4\,KCl + KOH.$$

Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, rhombischen Prismen, welche 4 Mol. Wasser enthalten; seine Lösung wird von Eisenchlorid tief braunroth gefärbt. Die freie Säure ist ebenfalls nur in wässeriger Lösung bekannt und zersetzt sich schon beim gelinden Erwärmen.

Erhitzt man das Kaliumsalz mit Wasser auf 130° bis 140°, so entsteht Kaliumhydrochinondisulfonat, $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 4\,H_2O$, neben saurem Kaliumsulfat. Die freie Säure krystallisirt in dicken Tafeln, zerfliesst an der Luft und wird durch Eisenchlorid blau gefärbt (Gräbe).

Eine damit isomere Säure erhielt Hesse durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Chinasäure. Sie bildet einen in Wasser leicht löslichen Syrup; ihre Salze werden durch Eisenchlorid tief blau gefärbt[2]).

(98) Chloranilsäure oder Dichlordihydroxychinon, $C_6Cl_2(OH)_2O_2 + H_2O$. Das Kaliumsalz erhielt Erdmann durch Auflösen von Chloranil in verdünnter Kalilauge:

$$C_6Cl_4O_2 + 4\,KOH = C_6Cl_2(OK)_2O_2 + 2\,KCl + 4\,H_2O.$$

Gräbe gewann es so aus Trichlorchinon:

$$2\,C_6HCl_3O_2 + 3\,KOH = C_6Cl_2(OK)_2O_2 + C_6HCl_3(OH)_2 + KCl + H_2O.$$

Um Chloranilsäure darzustellen, befeuchtet man 5 Thle. Chloranil mit Weingeist und setzt eine kalte Lösung von 6 Thln. Aetzkali in 100 Thln. Wasser hinzu. Wenn sich das Chloranil vollständig gelöst hat, fällt man das gebildete Kaliumsalz durch Zusatz von 10 bis 15 Thln. Kochsalz. Der Niederschlag wird in siedendem Wasser aufgelöst und zur weiteren Reinigung wieder mit Kochsalz gefällt, worauf man in 100 Thln. kochenden Wassers löst und 10 Thle. Salzsäure zusetzt, um die Chloranilsäure zu fällen[3]). Man erhält sie so in rothen, krystallinischen Körnern, oder, wenn sie sich langsam ausscheidet, in kleinen, gelbrothen, glänzenden Blättchen. Sie verliert ihr Krystallwasser bei 115° und sublimirt bei höherer Temperatur unter starker Zersetzung. In Wasser löst sie sich mit violettrother Farbe; auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure entfärbt sich die Lösung, indem der grösste Theil der Säure gefällt wird.

[1]) Hesse, loc. cit.; Gräbe, Ann. Chem. Pharm. **146**, 40. [2]) Hesse, ibid. **110**, 195. [3]) Stenhouse, ibid. Suppl. 8, 14.

Kaliumchloranilat, $C_6Cl_2O_2(OK)_2 + H_2O$, krystallisirt in purpurfarbenen Prismen oder Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger und noch weniger in Wasser, das freies Alkali oder Kochsalz enthält, löslich sind. Erwärmt man es mit Phosphorpentachlorid, so entsteht Chloranil [1]).

Natriumchloranilat, $C_6Cl_2O_2(ONa)_2 + 4H_2O$, bildet dunkel carmoisinrothe Nadeln. Wie das Kaliumsalz, löst es sich in Wasser mit intensiv violetter Farbe in Wasser und verpufft beim Erhitzen.

Das Ammoniumsalz gleicht dem Kaliumsalz; das Baryumsalz ist ein rostfarbener, und das Silbersalz ein rothbrauner Niederschlag.

Aethylchloranilat, $C_6Cl_2O_2(OC_2H_5)_2$, wird durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz erhalten und krystallisirt aus Alkohol in hellrothen, flachen Prismen, welche bei 107° schmelzen (Stenhouse).

Hydrochloranilsäure oder Dichlortetrahydroxybenzol, $C_6Cl_2(OH)_4$, entsteht, wenn man Chloranilsäure mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt (Koch, Gräbe). Nach dem Erkalten scheidet sie sich in langen Nadeln aus. Im feuchten Zustande und in alkalischer Lösung absorbirt sie Sauerstoff und geht in Chloranilsäure über.

Wenn man Chloranilsäure mit nur wenig schwefliger Säure behandelt, so entsteht die Verbindung $C_6Cl_2(OH)_2O_2 + C_6Cl_2(OH)_4$, welche in schwarzen, feinen Nadeln krystallisirt und zur Classe der Chinhydrone gehört (§. 100).

Bromsubstitutionsproducte des Chinons.

			Schmelzpunkt
Monobromchinon [2])	$C_6H_3BrO_2$,	gelbe Tafeln oder Nädelchen	55—56°
α-Dibromchinon [3])	$C_6H_2Br_2O_2$,	goldglänzende Blättchen . .	188
β-Dibromchinon [4])	$C_6H_2Br_2O_2$,	glänzend gelbe Blättchen . .	122
γ-Dibromchinon [5])	$C_6H_2Br_2O_2$,	gelbe, fadenförmige Krystalle oder Nadeln	76
Tribromchinon [6])	$C_6HBr_3O_2$,	goldglänzende Blättchen . .	147
Tetrabromchinon [7])	$C_6Br_4O_2$,	goldglänzende rhombische Blätter oder dicke Tafeln	—
Bromanilsäure [8])	$C_6Br_2(OH)_2O_2$,	röthliche, metallglänzende Schuppen	—

[1]) Koch, Zeitschr. Chem. **1868**, 202. [2]) Saurow, Liebig's Ann. **209**, 102 u. 106. [3]) Saurow; Benedikt, Monatsh. Chem. **1**, 134. [4]) Levy u. Schultz, Liebig's Ann. **210**, 158. [5]) Böhmer, Journ. prakt. Chem. (2) **24**, 264. [6]) Saurow. [7]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **91**, 307; Suppl. **8**, 18; Saurow. [8]) Stenhouse; Saurow.

Jodsubstitutionsproducte des Chinons.

		Schmelzpunkt
Dijodchinon[1], $C_6H_2J_2O_2$,	goldglänzende Blättchen	177° bis 179°

Nitrosubstitutionsproducte des Chinons.

(99) Nitrochinon, $C_6H_3(NO_2)O_2$. Chromoxychlorid wirkt auf Nitrobenzol ähnlich wie auf Benzol (§. 95) ein, indem der Körper $C_6H_3(NO_2)(OCrOCl)_2$ entsteht, welcher von Wasser zersetzt wird:

$$C_6H_3(NO_2)(OCrOCl)_2 + H_2O = C_6H_3(NO_2)O_2 + Cr_2O_3 + 2HCl.$$

Man schüttelt das Product mit verdünnter Natronlauge, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Nitrochinon mit Salzsäure. Es bildet gelbbraune Blättchen, welche bei 232° schmelzen, in heissem Wasser ziemlich und in Alkohol leicht löslich sind[2].

α-Dinitrodihydroxychinon oder Nitranilsäure, $C_6(OH)_2(NO_2)_2O_2$, entsteht durch Einleiten von Stickstofftrioxid in eine mit Eis abgekühlte, ätherische Lösung von Hydrochinon oder besser, wenn man Diacetylhydrochinon in ein stark abgekühltes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure einträgt[3].

Nitranilsäure ist unlöslich in Aether und Alkohol, löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in langen, goldgelben Prismen, welche Wasser enthalten, das über 100° entweicht; die wasserfreie Säure verpufft gegen 170°. Sie schmeckt sauer und eisenartig zusammenziehend und bildet Salze, die gut krystallisiren.

Kaliumnitranilat, $C_6(OK)_2(NO_2)_2O_2$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem in hellgelben Nadeln mit blauem Flächenschimmer. Beim Erhitzen verpufft es ziemlich heftig.

β-Dinitrodihydroxychinon entsteht in kleiner Menge, neben anderen Körpern, wenn man Stickstofftrioxid in eine eiskalte, ätherische Lösung von Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$, leitet. Es ist in Wasser leicht und in Aether schwer löslich, krystallisirt in grünlich gelben Nadeln, und ist ein sehr unbeständiger Körper. Sein Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und bildet messinggelbe, metallglänzende Flitter, welche beim Erhitzen heftig verpuffen[4].

[1]) Seifert, Journ. prakt. Chem. (2) **28**, 437. [2]) Etard, Ann. chim. phys. (5) **22**, 272. [3]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 2147; **11**, 1170; **16**, 2092; Nietzki u. Benckiser, **18**, 499. [4]) Gruber, ibid. **12**, 514.

Chinhydrone.

(100) Chinhydron, $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$. Diese Verbindung, welche Wöhler als „grünes Hydrochinon" beschrieb, bildet sich durch theilweise Reduction von Chinon oder vorsichtige Oxydation von Hydrochinon. Er giebt darüber Folgendes an: „In allen Fällen, wo das grüne entsteht, scheidet es sich krystallisirt ab, indem sich die Flüssigkeit vorübergehend schwarzroth färbt und dann auf ein Mal mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Prismen erfüllt, die selbst bei kleinen Mengen nicht selten zolllang werden".

„Aus dem farblosen Hydrochinon entsteht es am leichtesten und sichersten, wenn man seine Lösung mit Eisenchlorid vermischt".

„Aus dem Chinon erhält man es, wenn man seine gesättigte Lösung mit schwefliger Säure vermischt, die man, zur Bildung von grösseren Krystallen, auf ein Mal, jedoch nur in solcher Menge zusetzen muss, dass noch etwas Chinon unverändert bleibt, weil sonst die Wirkung weiter geht bis zur Bildung des farblosen Hydrochinons."

„Die merkwürdigste Bildungsweise des grünen Hydrochinons ist die durch wechselseitige Einwirkung des farblosen und des Chinons. Vermischt man ihre Lösungen mit einander, so vereinigen sich beide Körper augenblicklich zu den grünen Krystallen, ohne Bildung eines anderen Products."

„Das grüne Hydrochinon ist einer der schönsten Stoffe, welche die organische Chemie aufzuweisen hat. Es ist dem Murexid sehr ähnlich, übertrifft es aber noch an Glanz und Schönheit der Farbe. Am ähnlichsten ist es hierin dem metallischen Grün der Goldkäfer oder der Colibrifedern. Die Krystalle sind meist sehr dünn, aber oft sehr lang. Bei starker Vergrösserung zeigen sich die feineren mit einer rothbraunen Farbe durchsichtig. Es hat einen stechenden Geschmack und einen schwachen Geruch nach Chinon. Es ist leicht schmelzbar zu einem braunen Liquidum und sublimirt dabei partiell in grünen Blättchen, zum Theil aber zersetzt es sich und entwickelt Chinon, welches in seinen gelben Krystallen sublimirt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heissem in bedeutender Menge und mit braunrother Farbe; beim Erkalten krystallisirt es wieder heraus."

„In Alkohol und in Aether ist das grüne Hydrochinon mit gelber Farbe leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es mit seinem grünen Metallglanz unverändert und krystallinisch zurück, was besonders auf weissem Porzellan eine sehr auffallende und schöne Erscheinung darbietet."

Aus heissem Eisessig krystallisirt es in grünlichschwarzen Tafeln und Prismen (Hesse).

Chinhydron ist, wie aus Obigem hervorgeht, eine Verbindung gleicher Molecüle von Chinon und Hydrochinon. Kocht man es mit Wasser, so

zerfällt es in seine Bestandtheile, indem Chinon sich verflüchtigt und Hydrochinon zurückbleibt. Oxydirende Substanzen verwandeln es daher in das Erstere und Reductionsmittel in das Letztere. „In Ammoniak löst es sich mit tiefgrüner Farbe, welche an der Luft sogleich in eine dunkel braunrothe überzugehen anfängt. Beim Verdunsten bleibt dann eine braune, ganz amorphe Masse“ (Wöhler).

Chinhydrondimethyläther, $C_{18}H_{14}O_6(CH_3)_2 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_4(OCH_3)OH$, bildet sich durch Vereinigung von Chinon mit Hydrochinonmethyläther [1]), welche man am besten in heissem Petroleumäther auflöst [2]). Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in prächtigen, grünschwarzen, metallglänzenden Prismen aus, welche das Licht mit rothbrauner Farbe durchlassen. Der Aether löst sich in warmem Wasser unter Zersetzung und giebt bei der Reduction mit schwefliger Säure auf ein Molecül Hydrochinon zwei Molecüle Hydrochinonmethyläther.

(101) Chlorsubstitutionsproducte des Chinhydrons bilden sich nicht durch Vereinigung eines gechlorten Hydrochinons mit Chinon, noch eines gechlorten Chinons mit Hydrochinon, indem dabei stets Chinhydron entsteht [3]):

$$C_6H_4O_2 + 2C_6H_5ClO_2 = C_{12}H_{10}O_4 + C_6H_4Cl_2O_2$$
$$C_6H_3ClO_2 + 2C_6H_6O_2 = C_{12}H_{10}O_4 + C_6H_5ClO_2$$
$$2C_6H_4O_2 + C_6H_4Cl_2O_2 = C_{12}H_{10}O_4 + C_6H_2Cl_2O_2.$$

Gechlorte Chinone dagegen verbinden sich mit gechlorten Hydrochinonen.

Dichlorchinhydron oder braunes Chlorhydrochinon, $C_{12}H_8Cl_2O_4$, erhielt Wöhler durch Oxydation von Chlorhydrochinon mit Eisenchlorid. Es entsteht auch durch Vereinigung von Chlorchinon mit Chlorhydrochinon, und ist das erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Chinon (Städeler). Es scheidet sich zuerst ölförmig aus und erstarrt nach einiger Zeit zu einer grünlichbraunen, krystallinischen Masse, die in einer Glasröhre, sich selbst überlassen, in zarten, langen, braunen Nadeln sublimirt, welche die Haut dunkel purpurroth färben.

Tetrachlorchinhydron oder violettes Bichlorhydrochinon, $C_{12}H_6Cl_4O_4 + 2H_2O$, erhielt Städeler durch Erwärmen von Dichlorhydrochinon mit einer Lösung von Dichlorchinon, sowie durch Oxydation des ersteren mit Eisenchlorid. Es krystallisirt in kleinen, violetten Prismen oder langen, flachen, schwarzgrünen Nadeln, welche ihr Wasser über Schwefelsäure oder bei 70° verlieren, dann bei 120° schmelzen und in ihre Bestandtheile zerfallen. In Wasser ist es unlös-

[1]) Wichelhaus, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1501; Hesse, Liebig's Ann. **200**, 254. [2]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1982. [3]) Wichelhaus, ibid. **12**, 1503.

lich; in Weingeist löst es sich mit gelber, und in Ammoniak mit grüner Farbe.

Hexchlorchinhydron oder gelbes Trichlorhydrochinon, $C_{12}H_4Cl_6O_4$, bildet sich nach Woskresensky beim Ueberleiten von Chlor über Chinon [1]), und Städeler gewann es durch Oxydation von Trichlorhydrochinon. Es krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen, die in kochendem Wasser schwer, in kochendem Weingeist leichter löslich sind, einige Grade über 100^0 schmelzen und sublimiren, und einen penetranten, aromatischen Geruch haben.

Bei Einwirkung einer ungenügenden Menge kalter Salpetersäure auf Trichlorhydrochinon erhielt Gräbe lange, schwarze Nadeln, welche er als Hexchlorchinhydron ansah; dieselben sind vielleicht dessen Hydrat.

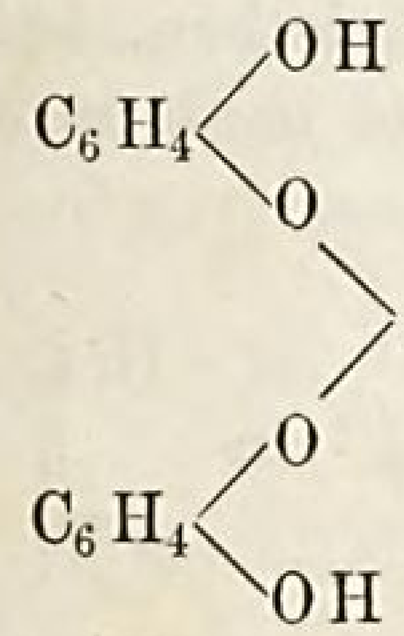
Resorcinchinon, $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$, ist isomer mit Chinhydron und entsteht, wenn man gleiche Molecüle Resorcin und Chinon in warmem Benzol auflöst. Es bildet fast schwarze, im durchfallenden Licht granatrothe Nadeln mit grünem Flächenschimmer, welche gegen 90^0 schmelzen und in Wasser und Weingeist ziemlich leicht löslich sind [2]).

Phenochinon, $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.OH$, erhielt Wichelhaus zuerst durch Oxydation von Phenol in wässeriger Lösung; es entsteht auch durch directe Vereinigung von Chinon mit Phenol [3]), welche man am besten in heissem Ligroïn löst [4]). Es krystallisirt in prächtig rothen Nadeln, deren breite Flächen grünen Schimmer zeigen, schwach stechend riechen, bei 71^0 schmelzen und sehr flüchtig sind. Phenochinon ist in kaltem Wasser, aber leichter in Alkohol und Aether löslich, sowie in Ligroïn, wodurch es sich von Chinon und Chinhydron unterscheidet. Durch Alkalien oder Säuren wird es in Chinon und Phenol gespalten.

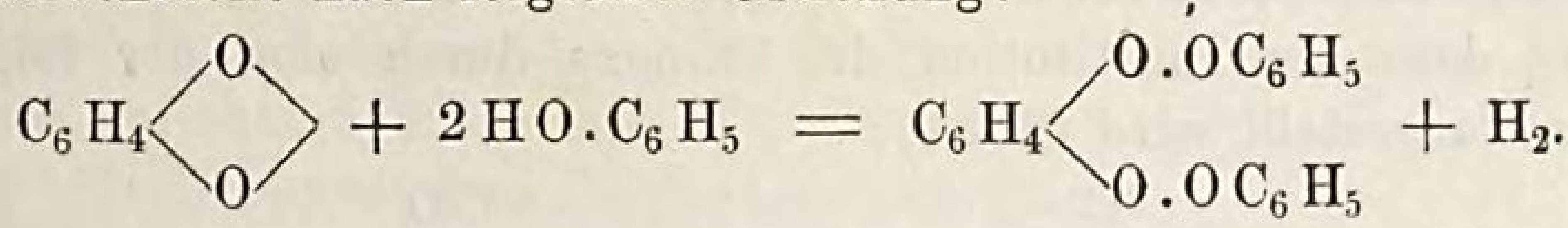
Auf Zusatz von Kali färben sich die rothen Nadeln blau, und mit Baryt oder Ammoniak grün.

(102) Constitution der Chinhydrone. Ueber die Constitution dieser Verbindungen, welche durch directe Vereinigung von Phenolen mit Chinon entstehen, sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Chinhydron wurde zunächst als eine Verbindung gleicher Molecüle Chinon und Hydrochinon angesehen, und Gräbe stellte für es die folgende Constitutionsformel auf [5]):

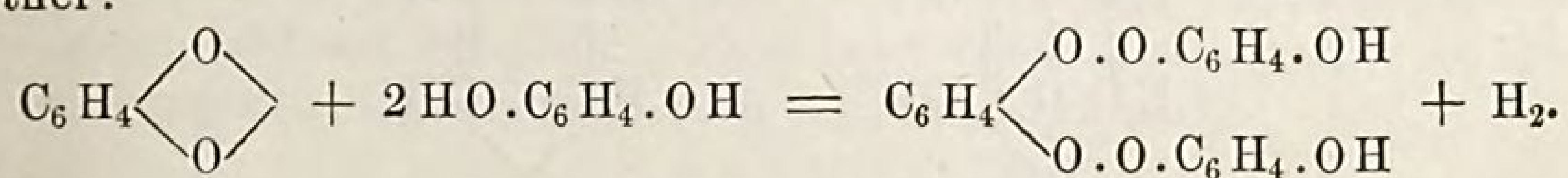
[1]) Journ. prakt. Chem. 18, 419. [2]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1982. [3]) Wichelhaus, ibid. 5, 248; 346. [4]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1981; Hesse, Liebig's Ann. 200, 251. [5]) Ann. Chem. Pharm. 146, 61.



Dieser Ansicht trat Wichelhaus entgegen; er erklärt die Bildung des Phenochinons nach folgender Gleichung:



In analoger Weise entsteht Chinhydron, sowie auch sein Methyläther:



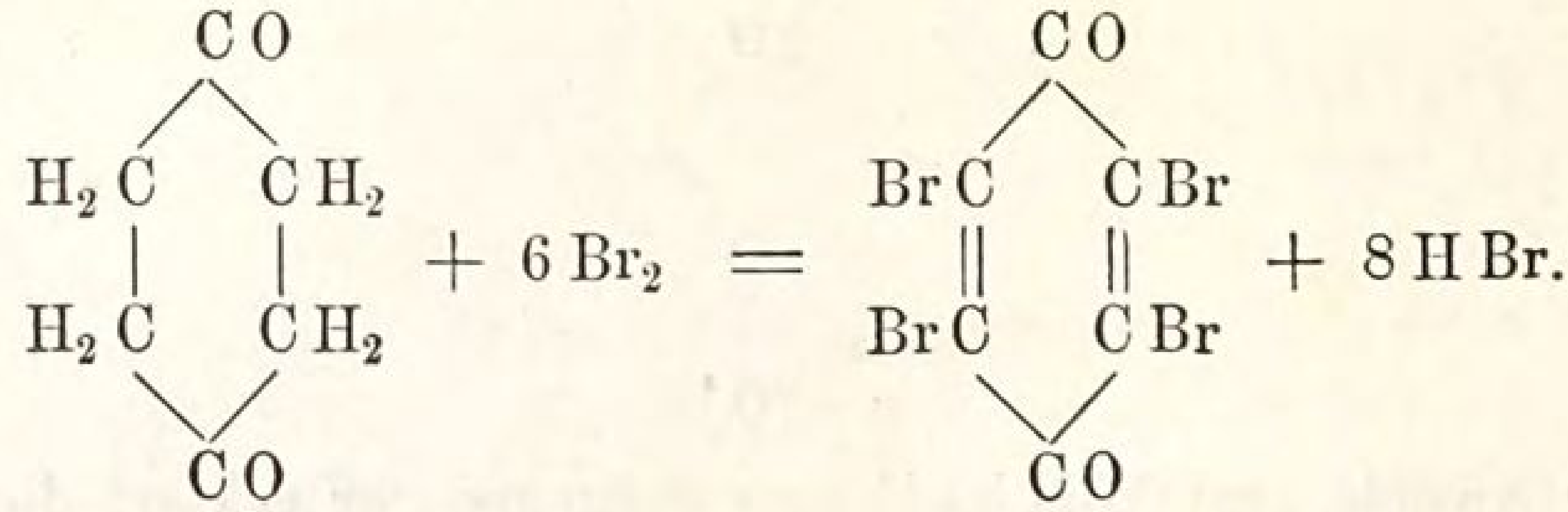
Hierbei bildet sich natürlich kein freier Wasserstoff, sondern derselbe wirkt reducirend, indem er z. B. einen Theil des Chinons in Hydrochinon verwandelt [1]). Liebermann zeigte aber durch quantitative Versuche, dass Chinhydron eine Verbindung gleicher Molecüle seiner Bestandtheile ist [2]), und Nietzki fand dann, dass man Chinon mit schwefliger Säure und Jodlösung volumetrisch bestimmen kann. Er stellte so für Chinhydron [3]) die Formel: $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$, und für Phenochinon [4]) die Formel: $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_6O$, fest. Ferner fand er, wie auch Hesse, dass, wenn man Phenol und Chinon im richtigen Verhältniss in heissem Ligroïn löst, sie sich vollständig zu Phenochinon vereinigen. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der alten Chinhydronformel fand Hesse darin, dass, wenn man es mit Essigsäureanhydrid erhitzt, Chinon entweicht und sich 85 bis 87 Proc. Diacetohydrochinon bilden statt 88·9, während nach Wichelhaus' Formel nur 59·5 entstehen sollten. Schliesslich bewies er, dass Chinhydrondimethyläther eine Verbindung von einem Molecül Chinon mit zwei Molecülen Hydrochinonmethyläther ist [5]).

Es geht hieraus hervor, dass ein Molecül Chinon sich mit einem Molecül eines Phenols, welches zwei Hydroxyle und mit zwei Molecülen eines, das nur ein Hydroxyl enthält, oder auch mit deren Aethern vereinigt.

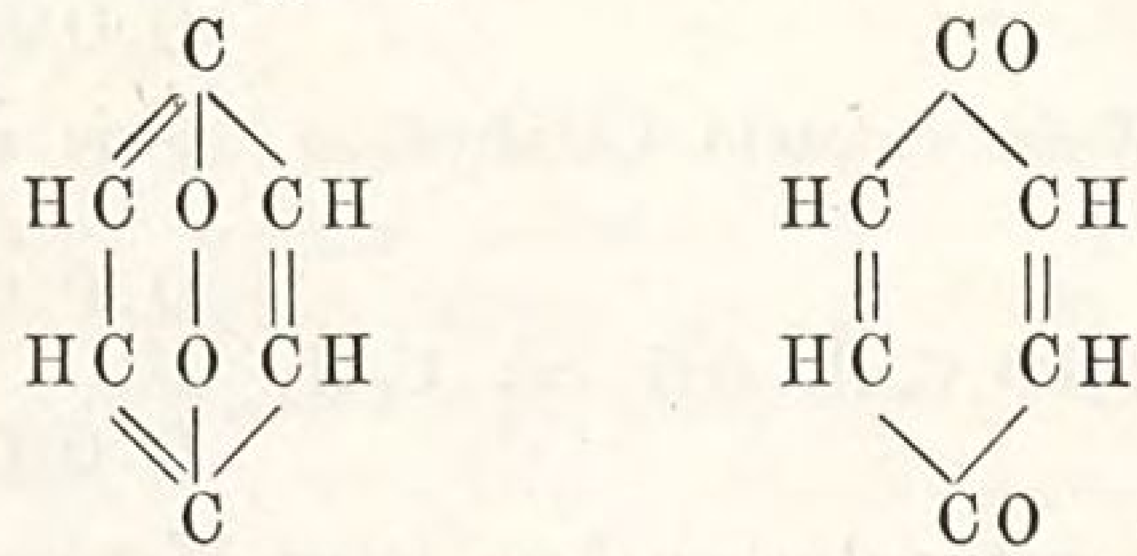
Chinontetrahydrür, $C_6H_8O_2$, entsteht beim Erhitzen der Succinylbernsteinsäure (§. 89) und krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in glänzenden, flachen, weichen Prismen,

[1]) Hesse, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1781, 2005; **12**, 1500. [2]) Ibid. **10**, 1614; 2000. [3]) Ibid. **10**, 2003. [4]) Ibid. **12**, 1279. [5]) Liebig's Ann. **200**, 248.

welche eigenthümlich schwach riechen, kühlend schmecken und bei 75⁰ schmelzen. Brom verwandelt es in Bromanil:

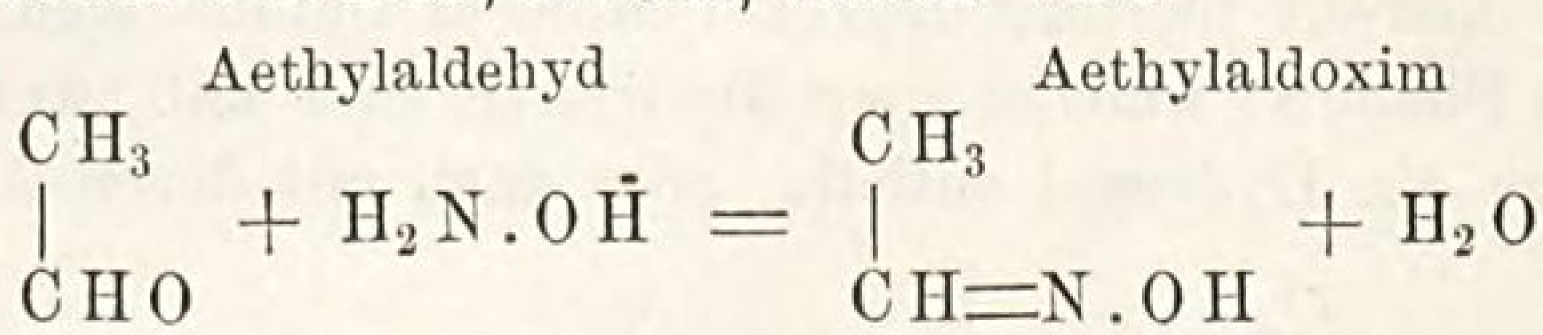


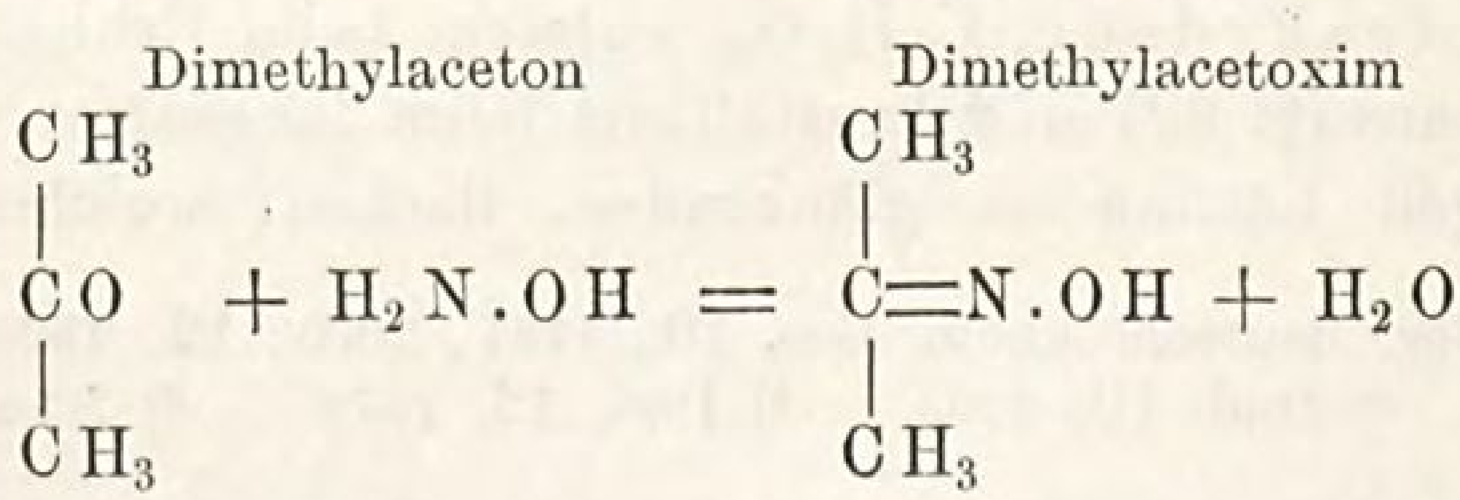
(103) Constitution des Chinons. Schon früher wurde angegeben, dass die Constitution des Chinons durch eine der folgenden Formeln dargestellt wird (§. 31):



Nach der ersteren wäre das Chinon ein Peroxid; dieselbe, welche bis jetzt allgemein angenommen wurde, erklärt einfach seine Bildung aus Hydrochinon, sowie, dass letzteres so leicht wieder zu Chinon oxydirt wird. Gräbe, welcher sie zuerst aufstellte, hat sie, wie wir eben sahen, benutzt, um die Constitution der Chinhydrone zu erklären. Nach der zweiten Formel wäre das Chinon eine ketonartige Verbindung; man sollte hiernach erwarten, dass es sich mit vier Atomen Wasserstoff zu einem alkoholartigen Körper verbinden würde, und Phosphorpentachlorid das Tetrachlorchinon in die Verbindung C_6Cl_3, und nicht in Hexchlorbenzol verwandle.

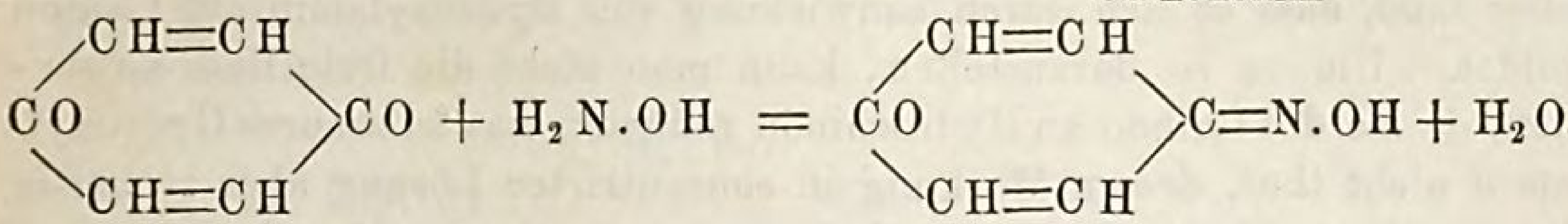
Für die zweite Formel spricht die Bildung von β-Trichloracetylacrylsäure durch Einwirkung von chloriger Säure auf Chinon (§. 42), sowie die obige von Bromanil aus Succinylbernsteinsäure; aber ganz besonders die Umwandlung, welche Chinon durch Hydroxylamin erleidet. V. Meyer und Janny fanden, dass dasselbe Aldehyde und Ketone in Oxime verwandelt, indem der Sauerstoff des Carbonyls durch das zweiwerthige Radical Oximid, N.OH, ersetzt wird:





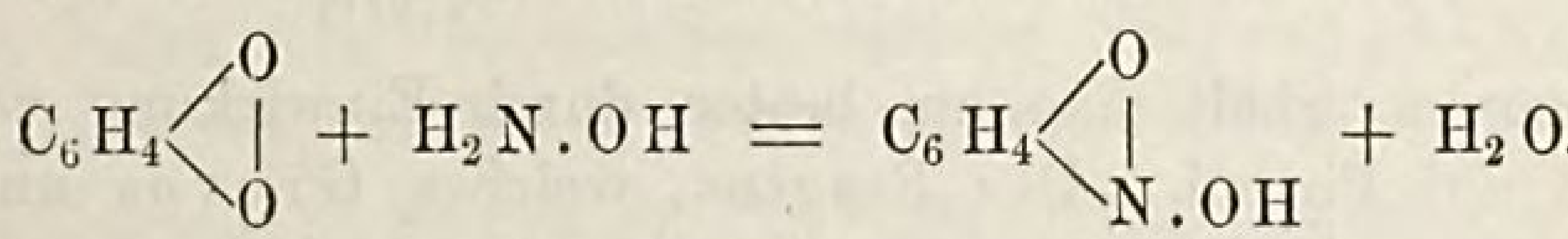
Die Diketone, welche zwei Carbonyle in benachbarter Stellung enthalten, geben so Dioximidverbindungen. Sind aber die Carbonyle nicht benachbart, so tritt gewöhnlich nur eins in Reaction. Gerade nun so verhält sich das Chinon:

Chinonoxim



Wie bei anderen Oximen kann der Wasserstoff des Hydroxyls durch Metalle und Radicale ersetzt werden [1]). Für die Auffassung des Chinons als Keton spricht auch, dass Dimethylketon mit Hydrochinon eine Verbindung bildet, welche dem Chinhydron entspricht.

Dagegen ist aber zu bemerken, dass Chinon sich von anderen Diketonen dadurch unterscheidet, dass es ein kräftiges Oxydationsmittel ist, gleich anderen Peroxiden. Fasst man es als solches auf, so ist die Einwirkung von Hydroxylamin auch leicht zu erklären [2]):



Chinonoxime oder Nitrosophenole.

(**104**) Chinonoxim, $C_6H_4O(NOH)$, wurde zuerst, neben Dimethylamin, von Baeyer und Caro durch Kochen von Nitrosodimethylanilin

[1]) Die Untersuchungen von Meyer und seiner Schüler, die unten aufgeführt sind, ergaben, dass nicht nur Aldehyde und Ketone, sondern Aldehydsäuren, Ketonsäuren und Ketonalkohole leicht Oximidverbindungen geben, und daher in zweifelhaften Fällen sich mittelst Hydroxylamin nachweisen lässt, ob eine Verbindung Carbonyl enthält oder nicht. Die zur aromatischen Gruppe gehörigen Oximidverbindungen werden im Folgenden erwähnt werden.

Im vorhergehenden Bande sind verschiedene Nitrosoverbindungen beschrieben worden, welche durch Einwirkung salpetriger Säure auf Verbindungen entstehen, die die Gruppe CH_2 enthalten. Zu diesen gehören unter anderen Nitrosomalonsäure, Nitrosoacetessigester und das durch Zersetzung daraus erhaltene Nitrosoaceton. Diese Körper sind ebenfalls Oximidverbindungen und werden jetzt Isonitrosoverbindungen genannt; dieselben geben beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Hydroxylamin ab und können auch mittelst dessen erhalten werden. So entsteht die Isonitrosomalonsäure, $C(NOH)(CO_2H)_2$, auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesoxalsäure, $CO(CO_2H)_2$. Zu den Isonitrosoverbindungen gehören auch die Nitrolsäuren, während die Pseudonitrole, wie auch die Nitrosamine, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Gruppen CH oder NH entstehen, das einwerthige Radical Nitrosyl NO enthalten. Dieselben geben, wie alle Nitrosoverbindungen, mit Phenol und Schwefelsäure Liebermann's Reaction, was die Isonitrosoverbindungen nicht thun. (Vergl. Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 1164, 1324, 1525, 2778, 2783, 2786, 3076; **16**, 167, 170, 177, 183, 500, 822, 833, 1616.) [2]) L. Claisen, Privatmittheilung.

mit Natronlauge erhalten[1]). Sie fanden dann, dass es auch entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von Phenol und Kaliumnitrit mit Essigsäure versetzt[2]) und betrachteten es als Nitrosophenol, $C_6H_4(NO)OH$. Seine richtige Constitution wurde von Goldschmidt festgestellt, welcher fand, dass es sich durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon bildet. Um es so darzustellen, kann man nicht die freie Base anwenden, da sie das Chinon zu Hydrochinon reducirt, was salzsaures Hydroxylamin nicht thut, dessen Wirkung in concentrirter Lösung aber so heftig ist, dass Verkohlung eintritt, weshalb man mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten muss. Diese Reaction ist schon oben erklärt worden; für die Bildung des Chinonoxims aus Phenol und salpetriger Säure muss man annehmen, dass ersteres dabei zu Chinon oxydirt und letzteres zu Hydroxylamin reducirt wird. Giebt man ihm aber die zweite, oben aufgestellte Formel, so entsteht es nach der Gleichung:

$$C_6H_5.OH + ON.OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ N.OH \end{matrix}\right. + H_2O.$$

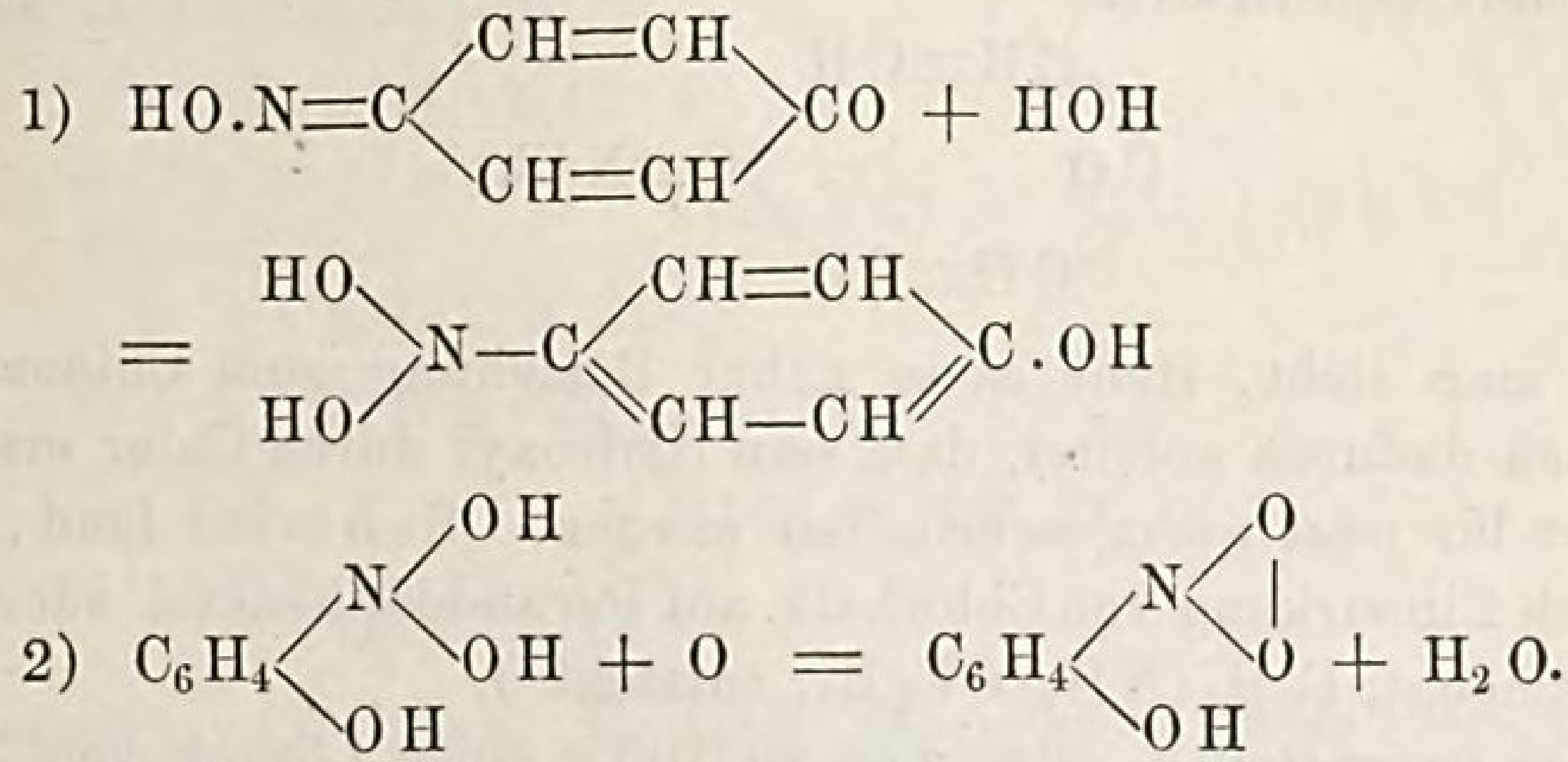
Chinonoxim erhält man am besten durch Einwirkung von Nitrosulfonsäure auf Phenol. Das Reagens, welches Groves und Stenhouse „Nitrosylsulfatlösung“ nennen, gewinnt man, indem man 200 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1·3 mit Arsentrioxid auf 70° erwärmt, das Stickstofftrioxid erst durch eine leere Flasche leitet und dann in 250 ccm concentrirter Schwefelsäure absorbirt, worauf man soviel Schwefelsäure zusetzt, dass die Lösung 15 Proc. Stickstofftrioxid enthält. Von derselben fügt man etwas mehr als die theoretische Menge zu einer Lösung von Phenol in 30 Thln. Wasser und filtrirt nach 20 Minuten von den ausgeschiedenen Krystallen ab, da, wenn man länger stehen lässt, sie durch eine theerartige Masse verunreinigt werden [3]).

Chinonoxim krystallisirt in schwach bräunlichgrünen, dünnen, rhombischen Tafeln und ist in heissem Wasser leichter als in kaltem mit grüner Farbe löslich. Beim raschen Erkalten scheidet es in kleinen, fast farblosen Nadeln aus, beim langsamen aber in bräunlichgrünen Blättern. In Alkalien löst es sich mit brauner Farbe und wird daraus durch Säuren als fast weisser, amorpher Niederschlag gefällt. Es ist auch in Alkohol, Aether und Aceton mit grüner Farbe löslich.

Im feuchten Zustande färben sich die Krystalle rasch braun, weshalb man sie am besten durch Pressen auf einer porösen Thonplatte trocknet. Man erhält so das Chinonoxim als gelbliches Pulver (Goldschmidt); beim Erhitzen auf 120° bis 130° zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung; löst man es in Phenol und setzt wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine dunkel kirschrothe Lösung, welche auf Zusatz von Wasser und Aetzkali schön blau wird (§. 107).

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 809. [2]) Ibid. **7**, 963. [3]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 353.

Chlorwasserstoff verwandelt es in Chlorphenole. Durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz, sowie durch Salpetersäure wird es zu Paranitrophenol oxydirt. So lange man es für Nitrosophenol hielt, war diese Reaction sehr leicht erklärlich. Jetzt muss man annehmen, dass das Chinonoxim zuerst Wasser bindet, und die so erhaltene Verbindung sich dann oxydirt[1]):



Die Salze des Chinonoxims, welche Nitrosophenate genannt wurden, sind von ter Meer untersucht worden[2]).

Kaliumchinonoximat, $C_6H_4O(NOK)$, erhält man als schön grünen, amorphen Niederschlag, wenn man eine ätherische Lösung von Nitrosophenol mit alkoholischem Aetzkali mischt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt aus Aceton oder Weingeist in dünnen, blaugrünen Tafeln; bisweilen erhält man auch rothe Krystalle. Beim Erhitzen verpufft es.

Natriumchinonoximat, $C_6H_4O(NONa) + 2H_2O$, ist ein mennigrother, amorpher Niederschlag, welcher aus Weingeist in schön rothen, kurzen Nadeln krystallisirt und sich in Wasser leicht mit rothbrauner Farbe löst.

Silberchinonoximat, $C_6H_4O(NOAg) + H_2O$, erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zu einer heissen, verdünnten Lösung des Natriumsalzes, wobei es sich bald in kleinen, schwarzvioletten Krystallen ausscheidet, welche unter dem Mikroskop rothes Licht durchlassen und im Sonnenlicht grünen Reflex zeigen.

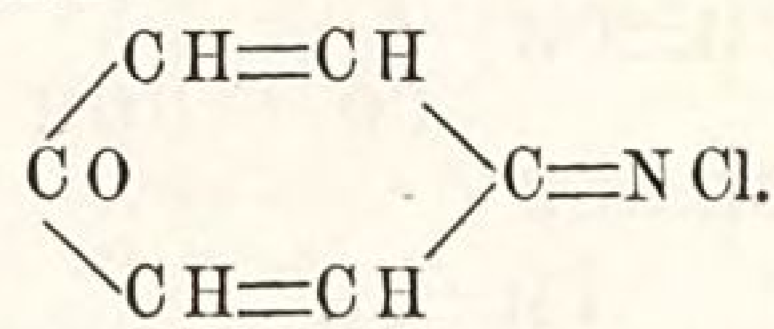
Chinonoximäthylcarbonat, $C_6H_4O(N.O.CO.OC_2H_5)$, entsteht, wenn man die Natriumverbindung in Gegenwart von Aether mit Aethylchlorcarbonat behandelt. Es krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche bei 109° schmelzen, wenig in Aether, aber leicht in Alkohol und Chloroform löslich sind[3]).

(105) Chinonchlorimid, $C_6H_4O(NCl)$, erhielten Schmitt und Bennewitz durch Einwirkung von Chlorkalk auf eine salzsaure Lösung von Paramidophenol, $C_6H_4(NH_2)OH$, und hielten es für Dichlorazophenol,

[1]) Goldschmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 805. [2]) Ibid. 9, 622. [3]) Walker, ibid. 17, 400.

$C_{12}H_6Cl_2N_2(OH)_2$ [1]. Hirsch[2]) zeigte dann, dass es Chinonchlorimid ist und gab ihm folgende Constitutionsformel: $C_6H_4\langle{O \atop NCl}$.

Demnach ist es Chinon, in welchem ein Sauerstoffatom durch NCl ersetzt ist, und nach der neueren Auffassung des Chinons hat das Chlorimid folgende Constitution:



Wie man sieht, steht es in naher Beziehung zum Chinoxim, von dem es sich dadurch ableitet, dass sein Hydroxyl durch Chlor ersetzt ist; es ist aber bis jetzt nicht so erhalten worden. Schmitt fand, dass es auch durch Einwirkung von Chlorkalk auf Paramidophenatol oder Aethylparamidophenat, $C_6H_4(NH_2)OC_2H_5$, entsteht[3].

Um es darzustellen, setzt man zu 100 g einer Lösung von 5 g salzsaurem Paramidophenol eine concentrirte Chlorkalklösung, wobei es sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Die Flüssigkeit nimmt zuerst eine tief violette Färbung an, welche auf weiteren Zusatz von Chlorkalk mehr und mehr abblasst und plötzlich von schwach Violett in Gelb überspringt, wodurch das Ende der Reaction angezeigt ist. Die Lösung muss dabei durch Salzsäure schwach sauer gehalten werden und darf sich nicht erwärmen. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt (Hirsch).

Chinonchlorimid bildet goldgelbe, wahrscheinlich trikline Krystalle, welche bei 85° schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen, sich aber mit Wasserdampf unter theilweiser Zersetzung verflüchtigen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Weingeist und Essigsäure leicht löslich. Sein Geruch ist lange haftend, dem Chinon ähnlich, und wie dieses färbt es die Haut dauernd braun. Reductionsmittel führen es leicht wieder in Paramidophenol über, und Schwefeldioxid verwandelt es in dessen Sulfonsäure. Durch concentrirte Salzsäure wird es in Chlorphenole verwandelt, und beim Erhitzen mit Wasser auf 100° bilden sich Salmiak, Chinon und Oxydationsproducte des letzteren:

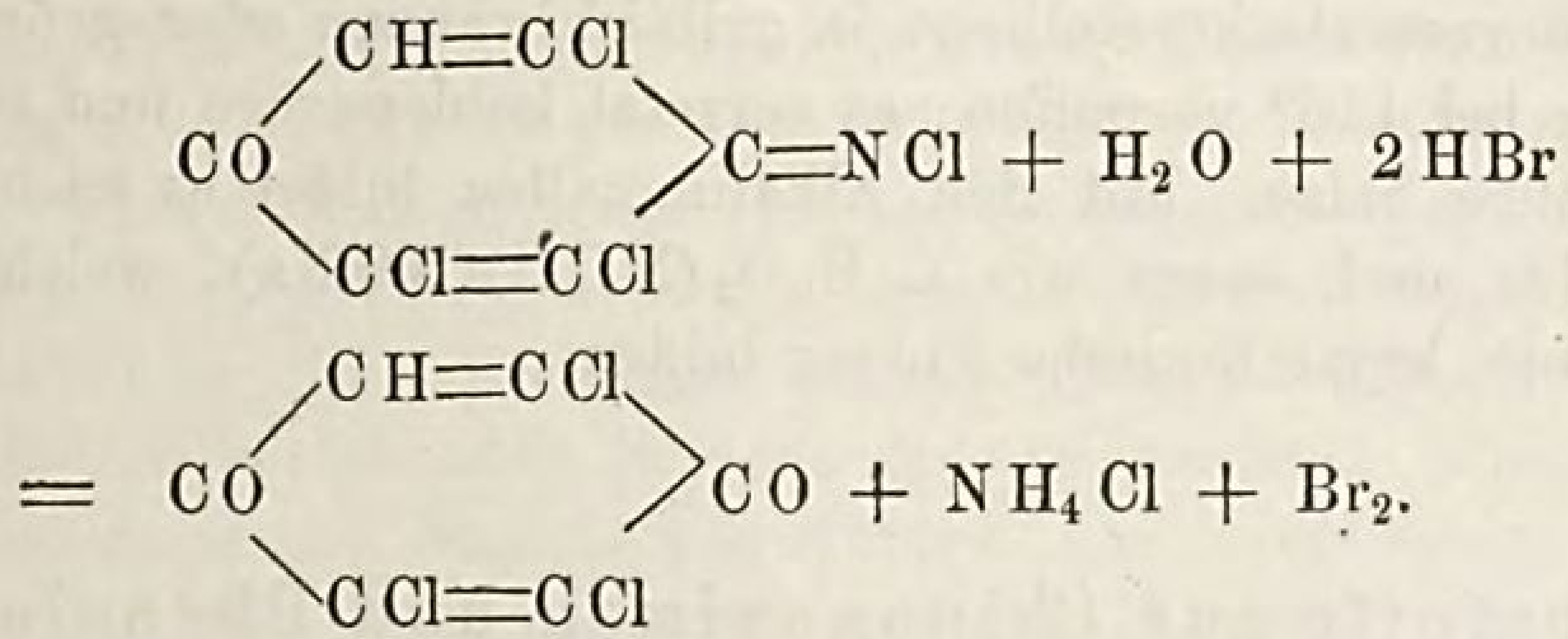
$$C_6H_4ONCl + 2H_2O = NH_4Cl + C_6H_4O_2 + O.$$

In kalter, concentrirter Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure löst es sich unzersetzt auf. Löst man es in Phenol und setzt etwas Schwefelsäure hinzu, so entsteht, wie beim Chinonoxim, eine dunkel kirschrothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser und Kalilauge in ein prachtvolles Blau übergeht[4].

1) Journ. prakt. Chem. (2) **8**, 1. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1903.
3) Journ. prakt. Chem. (2) **19**, 315. 4) Schmitt u. Andresen, ibid. (2) **23**, 435.

Trichlorchinonchlorimid, $C_6HCl_3O(NCl)$, ist der vorhergehenden Verbindung ähnlich aus Trichlorphenol erhalten worden. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich und krystallisirt aus Weingeist in langen, gelblichen, stark glänzenden Prismen, welche bei 118^0 schmelzen [1]).

Concentrirte Bromwasserstoffsäure verwandelt es unter Abscheidung von Brom in Trichlorchinon [2]):



Chinondichlorimid, $C_6H_4(NCl)_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkalk auf eine salzsaure Lösung von Paradiamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)_2$. Es ist in kaltem Wasser kaum und in kochendem wenig löslich, aus dem es in Nadeln krystallisirt; in warmem Alkohol und Essigsäure löst es sich leicht; die Lösungen färben die Haut braun. Durch Reduction geht es wieder in Diamidobenzol über [3]).

(106) Hydroxychinonoxim oder Mononitrosoresorcin, $C_6H_3(OH)O(NOH)$, wurde zuerst von Bindschedler und Busch durch Einwirkung von Amylnitrit auf Mononatriumresorcin erhalten [4]) und von Fèvre weiter untersucht [5]). Um es darzustellen, mischt man concentrirte, alkoholische Lösungen gleicher Molecüle Natriumäthylat und Resorcin und setzt unter beständigem Umrühren die berechnete Menge Amylnitrit hinzu. Die erstarrte Masse wird zerrieben und durch Waschen mit Wasser vom Amylalkohol befreit [6]). Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in goldgelben Nadeln, welche ein Molecül Wasser enthalten und sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Schwärzung zersetzen. Seine Salze sind wenig charakteristisch; Zinndichlorid reducirt es zu Amidresorcin; von concentrirter Salpetersäure wird es in Trinitroresorcin übergeführt, und leitet man Stickstofftrioxid in seine ätherische Lösung, so entsteht Dinitroresorcin.

Es giebt mit allen Phenolen Farbenreactionen (§. 108), ebenso mit Amidoverbindungen; mit essigsaurem Anilin bildet es die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$, welche in Alkalien unlöslich ist, aus Chloroform in kleinen, glänzend stahlblauen Nadeln krystallisirt, und sich in concentrirter Salzsäure mit blauer und in Schwefelsäure mit grüner Farbe löst (Fèvre).

1) Schmitt u. Andresen, Journ. prakt. Chem. (2) 24, 426. 2) Andresen, ibid. (2) 28, 436. 3) Krause, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 47; Hirsch, loc. cit. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1850. 5) Ibid. 16, 1101. 6) Walker, ibid. 17, 399.

Chinondioxim oder Dinitrosoresorcin, $C_6H_2O_2(NOH)_2$, erhält man durch Einwirkung von Natriumnitrit zu einer stark verdünnten, essigsauren Lösung von Resorcin. Man giesst nach einiger Zeit die Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure und reinigt die sich abscheidende Verbindung durch Umkrystallisiren aus Weingeist [1]). Leichter erhält man sie, indem man eine verdünnte Resorcinlösung allmälig mit Nitrosylsulfat (§. 104) mischt [2]).

Dinitrosoresorcin krystallisirt in gelblichbraunen oder grünen Blättchen, welche bei 115° verpuffen; es zersetzt kohlensaure und zum Theil auch essigsaure Salze. Mit den Alkalimetallen bildet es leicht lösliche normale Salze und saure wie $C_6H_2O_2(NOH)(NONa)$, welche schwer lösliche, grüne, krystallinische Pulver bilden.

Farbstoffe aus Chinonoximen und Phenolen.

(107) Liebermann fand, dass eine Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure mit verschiedenen Phenolen eine erst braune Lösung giebt, die rasch in Grün und dann in Königsblau übergeht. Das Reagens zur Darstellung dieser Farbstoffe erhält man durch Auflösen von 5 Proc. Kaliumnitrit in concentrirter Schwefelsäure; dasselbe wird nach und nach unter gutem Umschütteln eingetragen, um die salpetrige Säure vollständig zu absorbiren.

Um den Phenolfarbstoff darzustellen, mischt man 5 g Phenol mit dem gleichen Raumtheil Schwefelsäure und fügt nach und nach 20 ccm des Reagens hinzu, wobei man gut umschütteln und Sorge tragen muss, dass die Temperatur sich auf 40° bis 50° erhält und nicht darüber steigt. Nach dem Erkalten giesst man die Lösung in viel kaltes Wasser, wobei sich der Farbstoff als amorphes, rothbraunes Pulver ausscheidet, welches gewaschen und bei 130° getrocknet wird. Es hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}NO_3$, und löst sich in concentrirter Schwefelsäure und in Alkalien mit prachtvoll blauer Farbe [3]). Seine Bildung erfolgt wohl so, dass das zuerst gebildete Chinonoxim die Elemente des Wassers aufnimmt und die so erhaltene Verbindung sich mit Phenol in folgender Weise umsetzt:

$$HO.C_6H_4N\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2HO.C_6H_5 = HO.C_6H_4N\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases} + 2H_2O.$$

Neben dieser Verbindung entsteht noch eine andere, welche leicht getrennt werden kann, da sie in Aether unlöslich ist; sie ist ein Oxydationsproduct; denn lässt man die anfänglich erhaltene blaue Flüssigkeit an der Luft stehen, so färbt sie sich grün und enthält dann nur

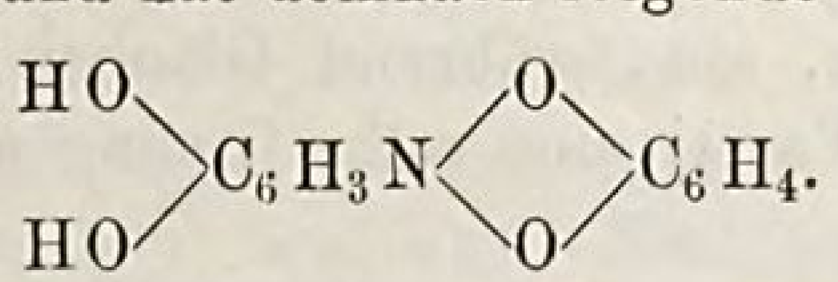
[1]) Fitz, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 631. [2]) Stenhouse u. Groves, Ann. Chem. Pharm. 188, 360. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 247, 1098.

die zweite Verbindung. Nach Fällen und Waschen mit Wasser bildet sie eine schwarze Masse, welche sich in Schwefelsäure mit grüner und in Alkalien mit brauner Farbe löst. Letztere Lösung färbt sich an der Luft nach und nach, mit der Lösung eines Hypochlorits sofort violett. Der bei 100° getrocknete Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{17}NO_5$ [1]).

(108) Azoresorcin, $C_{12}H_9NO_4$, wurde von Weselsky entdeckt und als Diazoresorcin, $C_{18}H_{12}N_2O_6$, beschrieben [2]). Da aber der Körper keine Diazoverbindung ist, schlugen Weselski und Benedikt vor, ihn vorläufig als „Weselsky's Diazoresorcin" zu bezeichnen. Brunner und Krämer, welche seine richtige Zusammensetzung feststellten, änderten den Namen in Azoresorcin, um anzudeuten, dass er nur ein Atom Stickstoff im Molecül enthält, und um nicht zu plötzlich mit einer seit zwölf Jahren bestehenden Nomenclatur zu brechen. Besser wäre es gewesen, einen neuen Namen einzuführen, da Azoresorcin und seine Derivate weder mit den Azo-, noch mit den Diazoverbindungen etwas zu thun haben. Azoresorcin bildet sich durch die Einwirkung von Stickstofftrioxid oder Tetroxid [3]) auf Resorcin; um es darzustellen, wendet man Weselsky's Reagens an, welches man erhält, indem man mit Eis gekühlte Salpetersäure vom specif. Gew. 1·25 mit den aus Stärke und Salpetersäure entwickelten salpetrigen Dämpfen sättigt. Von demselben setzt man 40 bis 50 Tropfen zu einer Lösung von 4 g Resorcin in 300 ccm Aether. Nach zwei Tagen giesst man die Mutterlauge, welche die zwei isomeren Nitroresorcine (§. 88) enthält, von den Krystallen ab, wäscht sie mit Aether und Wasser und krystallisirt aus Eisessig um [4]).

Azoresorcin bildet kleine, dunkelrothe, cantharidenglänzende Krystalle, die sich in Weingeist schwierig mit gelber Farbe und leicht in Alkalien zu einer prachtvoll violetten Flüssigkeit lösen, welche braun fluorescirt und mit Salzen der Erdmetalle dunkelviolette Niederschläge giebt.

Es bildet sich, analog Liebermann's Phenolfarbstoff, aus Nitrosoresorcin und Resorcin, und hat demnach folgende Constitution:



Erhitzt man Azoresorcin mit Acetylchlorid, so entsteht kein Acetat, sondern die Verbindung $C_6H_3Cl(OH)N(HCl)O_2C_6H_4$, welche aus Eisessig in glänzenden, goldgelben Blättchen krystallisirt.

Dibromazoresorcinbromhydrat, $C_{12}H_7Br_2NO_4.HBr$, erhält man auf Zusatz von Brom zu einer Lösung von Azoresorcin in Natronlauge als braunen Niederschlag, welcher sich in Weingeist zu einer

1) Krämer, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1875. 2) Ann. Chem. Pharm. **162**, 274. 3) Weselsky u. Benedikt, Monatsh. Chem. **1**, 886. 4) S. auch Monatsh. Chem. **5**, 605.

königsblauen, braunroth fluorescirenden Flüssigkeit auflöst und beim Verdampfen als cantharidengrüne Masse zurückbleibt.

Trinitroazoresorcin, $C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$, wurde von Weselsky als salpetersaures Tetrazoresorcin, $C_{36}H_{12}N_8O_{12}(NO_3)_6$, beschrieben; es entsteht, wenn man Azoresorcin mit der zehnfachen Menge Salpetersäure vom specif. Gew. 1·37 vorsichtig erwärmt, bis eine lebhafte Entwickelung rother Dämpfe eintritt, worauf man die Flamme entfernt und die Lösung stehen lässt, bis ein Tropfen der dunkelcarmoisinrothen Flüssigkeit mit Ammoniak eine braune Färbung giebt. Man filtrirt dann durch Glaswolle und kühlt das Filtrat durch Eiswasser ab. Trinitroazoresorcin scheidet sich in kleinen cantharidengrünen, prachtvoll glänzenden Krystallen aus, die in Wasser und leichter in Weingeist mit schön indigoblauer Farbe löslich sind; die alkoholische Lösung zersetzt sich langsam in der Kälte und schnell beim Erwärmen. In Alkalien löst es sich unter Zersetzung mit brauner Farbe. Beim Erhitzen auf Platinblech verpufft es (Brunner und Krämer).

(109) Azoresorufin, $C_{24}H_{16}N_2O_7$, wurde von Weselsky durch Erhitzen von Azoresorcin mit Schwefelsäure auf 210⁰ erhalten und Diazoresorufin, $C_{36}H_{18}N_4O_9$, genannt. Es entsteht nach der Gleichung:

$$2\ \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>C_6H_3N\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>C_6H_4 \;=\; \begin{matrix}HO\\ \\ O\\ \\ HO\end{matrix}\!\begin{matrix}>C_6H_3N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4\\ \\ >C_6H_3N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4\end{matrix} + H_2O.$$

Wie Brunner und Krämer fanden, bildet es sich auch, wenn man 5 g Resorcin in 15 ccm Schwefelsäure löst, allmälig 40 g von Liebermann's Reagens zusetzt und dann die prachtvoll blaue Flüssigkeit auf 140⁰ erhitzt, wobei sie violett wird. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Soda und dampft ein. Aus dem Rückstande zieht Weingeist die Natriumverbindung des Azoresorufins, dessen Lösung prachtvoll zinnoberroth fluorescirt, aus, während Glaubersalz und ein Farbstoff zurückbleibt, der mit Wasser eine rothe Lösung mit brauner Fluorescenz giebt.

Azoresorufin erhält man ferner durch Erhitzen von Resorcin mit Nitrosoresorcin und Schwefelsäure, und wenn man Ersteres mit Nitrobenzol und Schwefelsäure auf 170⁰ erhitzt.

Es ist in Wasser nicht, in Weingeist schwer löslich und krystallisirt aus heisser Salzsäure in kleinen, granatrothen Prismen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blauvioletter Farbe, und in Alkalien, besonders in weingeistigen, zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit, welche prachtvoll zinnoberroth fluorescirt und deren Farbenintensität so bedeutend ist, dass Azoresorufin eins der empfindlichsten Reagentien auf Alkalien ist, indem ein Tropfen einer tausendstel Normalnatronlauge noch die Färbung giebt.

Diacetylazoresorufin, $C_{24}H_{14}N_2O_5(OC_2H_3O)_2$, entsteht, wenn man Azoresorcin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf 135° erhitzt; es ist eine gelbbraune, amorphe Masse, welche beim Verdampfen mit Salzsäure cantharidengrün wird, indem sich wohl die salzsaure Verbindung bildet. Erhitzt man sie mit Alkalien, so entsteht Azoresorufin, welches durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Diacetylazoresorufinäther, $C_{48}H_{28}N_4O_{11}(OC_2H_3O)_2$, übergeht, der aus Eisessig oder Benzol in orangefarbigen, glänzenden Blättchen krystallisirt [1]).

Wird Azoresorcin mit Salzsäure auf 100° erhitzt, so bildet sich das Chlorhydrat des Azoresorufylchlorids, $C_{24}H_{14}N_2O_5Cl_2(HCl)_2$, das beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in rothen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisirt.

Tetrahydroazoresorufin, $C_{24}H_{20}N_2O_7$. Wenn man Azoresorcin mit Zink und Salzsäure erwärmt, so entsteht erst eine rothe und dann blaue Lösung; beim Erkalten erhält man dunkelblaue, kupferglänzende Krystalle des Chlorhydrats, $C_{24}H_{20}N_2O_7(HCl)_2$, welches durch Oxydationsmittel rasch in Azoresorufin verwandelt wird.

Hydrazoresorufinäther, $C_{48}H_{46}N_4O_{13}$. Durch weitere Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die blaue Lösung der vorhergehenden Verbindung färbt sie sich grün, und beim Erkalten erhält man farblose Blättchen von $C_{48}H_{46}N_4O_{13}(HCl)_4$, welche sich an der Luft rasch oxydiren, blau werden und den Metallglanz des sublimirten Indigos annehmen. Trocknet man das chlorwasserstoffsaure Salz rasch auf dem Wasserbade und löst das erhaltene blaue Pulver in Weingeist und einigen Tropfen Salzsäure, so erhält man eine indigoblaue Lösung, aus welcher sich beim Erkalten dem Kaliumpermanganat gleichende Krystalle von $C_{48}H_{46}N_4O_{13}(HCl)_3$ ausscheiden. Bei Anwendung von Aceton statt des Weingeistes wurden ähnliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_{48}H_{46}N_4O_{13}(HCl)$ erhalten.

Hexbromazoresorufinbromhydrat, $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7.HBr$, erhält man durch Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von Azoresorufin als braunrothen, amorphen Niederschlag, dessen violette, alkoholische Lösung prachtvoll blutroth fluorescirt.

Ein anderes Bromderivat des Azoresorufins ist das „fluorescirende Resorcinblau“, welches man erhält, indem man Azoresorufin in Potasche löst, Brom zusetzt und mit Salzsäure fällt. Der Niederschlag wird in das Natrium- oder Ammoniumsalz verwandelt, welche in grünglänzenden, grünen Nädelchen krystallisiren, schwer in Wasser und absolutem Alkohol, leichter in verdünntem Weingeist löslich sind; die blauen Lösungen zeigen eine prachtvolle rothe Fluorescenz. Der durch Salzsäure daraus erhaltene freie Farbstoff krystallisirt aus Toluol in braunen

[1]) Brunner, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 580.

Nadeln; er färbt Wolle und Seide echt blau mit ebenfalls lebhafter rother Fluorescenz.

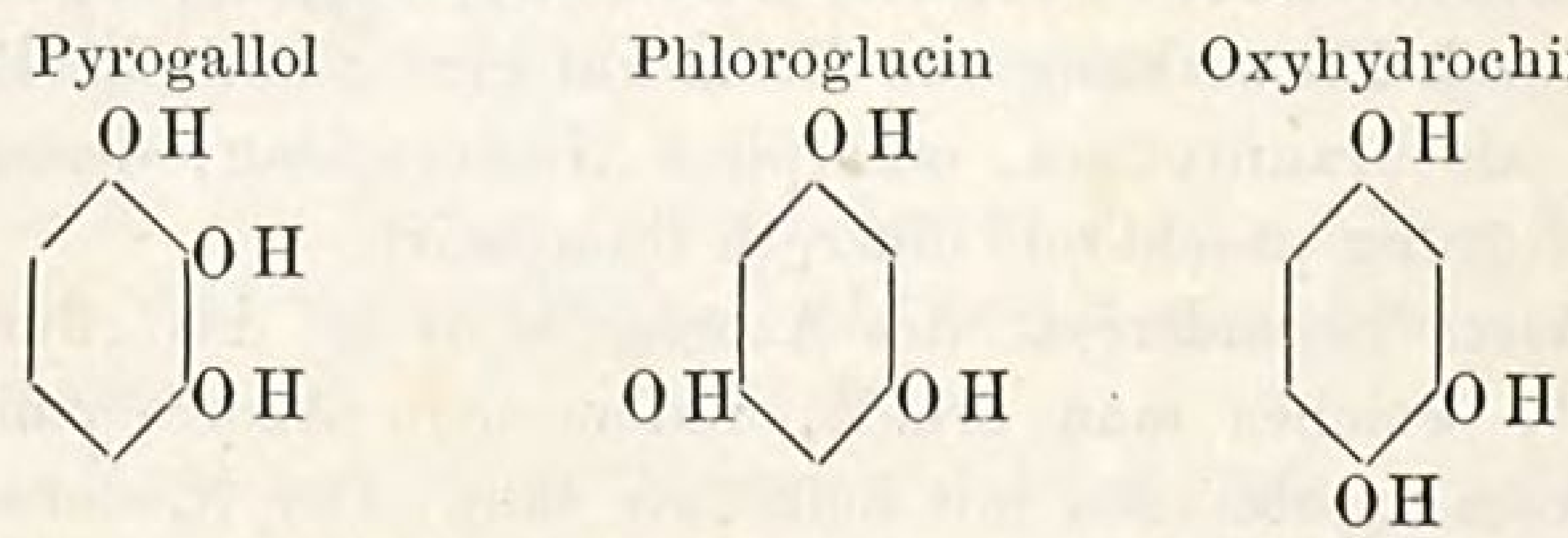
Versetzt man eine verdünnte, alkalische Lösung von Azoresorcin mit Brom, so entsteht das „nicht fluorescirende Resorcinblau", das aus Weingeist in grünen Nadeln krystallisirt. Seine Lösung fluorescirt nicht; sie färbt Wolle und Seide rein blau; die Farbe aber geht leicht, namentlich beim Dämpfen, in die rothblaue des vorhergehenden Körpers über [1]).

Hexnitroazoresorufin, $C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$, erhält man in ähnlicher Weise wie Trinitroazoresorcin; Weselsky beschrieb es als salpetersaures Tetrazoresorufin. Es ist in Weingeist und Wasser mit Purpurfarbe löslich und krystallisirt in cantharidenglänzenden Nadeln, welche beim Erhitzen verpuffen.

Resorcinblau. Wenn man drei Theile Resorcin mit einem Theil Natriumnitrit auf 130° erhitzt, so bildet sich unter Ammoniakentwickelung und starkem Aufschäumen eine intensiv blaue Masse. Löst man sie in wenig Wasser und setzt Kochsalz zu, so fällt die Natriumverbindung des Farbstoffs aus. Dieselbe ist leicht in Wasser löslich und scheidet sich daraus in undeutlichen Krystallen ab, welche nach dem Trocknen Kupferglanz annehmen. Säuren scheiden daraus den Farbstoff in dunkelrothen Flocken aus, die sich leicht in Weingeist lösen und durch Wasser wieder gefällt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe; seine alkalische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, bläut sich aber wieder rasch an der Luft [2]). Wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit Lackmus haben es Traub und Hock, welche diesen Farbstoff ebenfalls auffanden, Lackmoïd genannt [3]).

Trihydroxybenzole.

(110) Man kennt die drei der Theorie nach möglichen Verbindungen:



Pyrogallol entsteht durch Abspaltung von Kohlendioxid aus Pyrogallussäure, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, welche, wie später gezeigt wird, die drei Hydroxyle in benachbarter Stellung enthält. Oxyhydrochinon wird aus Hydrochinon erhalten, welches als Paraverbindung nur ein Trihydroxy-

[1]) Weselsky u. Benedikt, Monatsh. Chem. 5, 605. [2]) Benedikt u. Julius, ibid. 5, 534. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2615.

benzol liefern kann. Im Phloroglucin müssen demnach die Hydroxyle die symmetrische Stellung einnehmen, und damit stimmt das ganze Verhalten desselben überein.

Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$.

(111) Scheele, welcher zuerst 1786 die Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, rein erhielt, zeigte, dass sie bei der trockenen Destillation ein Sublimat liefert, das, wie die Gallussäure, Eisenvitriol niederschlage, was er als etwas Merkwürdiges ansah [1]), weshalb es scheint, dass er beide Körper für verschieden hielt. Die späteren Chemiker betrachteten sie jedoch als reine Gallussäure, bis Braconnot 1831 zeigte, dass die sublimirte Gallussäure verschieden von der gewöhnlichen ist [2]), was Pelouze 1883 bestätigte [3]). Sie wurde nun Pyrogallussäure genannt, welcher Name noch jetzt im Gebrauch ist.

Um Pyrogallol im Kleinen darzustellen, erhitzt man bei 100° getrocknete Gallussäure in einer tubulirten Retorte im Oelbade auf 210° bis 220°, aber nicht höher, unter Einleiten von Kohlendioxid, wobei man etwa 30 Proc. erhält. Im Grossen gewinnt man sie, indem man Gallussäure mit 2 bis 3 Thln. Wasser in einem Autoclaven etwa eine halbe Stunde auf 210° bis 220° erhitzt. Zwischen dem Kessel und Deckel wird ein Papierring gelegt, damit das Kohlendioxid entweichen kann. Die Lösung wird mit Thierkohle gekocht, filtrirt und concentrirt. Das beim Erkalten auskrystallisirende Pyrogallol wird zur vollständigen Reinigung im Vacuum destillirt [4]). Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Pyrogallol bildet dünne Blätter oder weisse, glänzende Nadeln, schmilzt bei 115° und siedet nicht ohne Zersetzung bei 210°. Es ist leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmeckt bitter und ist giftig, indem 2 bis 4 g einen Hund unter denselben Erscheinungen tödten, wie bei Vergiftung mit Phosphor [5]). Seine alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch braun und schwarz, und enthält dann Kohlensäure, Essigsäure und schwarze, huminartige Körper. Hierbei wird Sauerstoff absorbirt, am raschesten von einer Lösung von je 0·25 g in 10 ccm Kalilauge vom specif. Gew. 1·05 [6]). Die alkalische Lösung wird daher in der Gasanalyse angewandt (Liebig), wobei man aber darauf Rücksicht zu nehmen hat, dass sich stets etwas Kohlenoxid bildet [7]), dessen Menge bei Absorption von reinem Sauerstoff grösser ist, als wenn man ihn aus Luft absorbirt [8]).

1) Opusc. **2**, 226. 2) Ann. chim. phys. **46**, 206. 3) Ibid. **54**, 378. 4) De Luynes u. Esperandieu, Ann. Chem. Pharm. **138**, 60. 5) Personne, Zeitschr. Chem. 1869, 728. 6) Weyl u. Zeitler, Liebig's Ann. **205**, 264. 7) Calvert u. Cloëz, Ann. Chem. Pharm. **130**, 248. 8) Boussingault, ibid. **130**, 249.

Pyrogallol reducirt die Lösungen von Gold, Quecksilber und Silber. Eine vollständig reine Lösung eines Ferrosalzes bewirkt in der Lösung von Pyrogallol eine weisse Trübung, ist aber die geringste Spur eines Ferrisalzes vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit blau und Eisenchlorid bewirkt eine rothe Färbung (s. Pyrogallochinon). Eine sehr empfindliche Reaction auf Pyrogallol ist, dass seine wässerige Lösung durch salpetrige Säure gebräunt wird, weshalb man es auch als Reagens für die letztere benutzen kann [1]).

Pyrogallol findet Anwendung in der Photographie, indem es Silbersalze reducirt. Da sein Preis das Siebenfache des der Gallussäure ist, so kann man sich billig eine Lösung, welche sich für Trockenplatten eignet, darstellen, indem man 10 g trockene Gallussäure und 30 g Glycerin auf 190° bis 200° erhitzt, so lange sich noch Kohlendioxid entwickelt. Man erhält so die theoretische Ausbeute. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in 1 Liter Wasser [2]). Pyrogallol wird auch als Haarfärbemittel und zu verschiedenen analytischen Zwecken verwendet. Ferner benutzt man es zur Darstellung einiger Farbstoffe, wie Galleïn und Coëruleïn.

(112) Pyrogalloldimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2OH$, findet sich im Buchenholzkreosot und bildet sich, wenn man ein Molecül Pyrogallol mit zwei Molecülen Aetzkali und zwei Molecülen Methyljodid in absolutem Methylalkohol gelöst auf 150° bis 160° erhitzt. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in weissen Prismen, welche bei 51° bis 52° schmelzen und bei 253° sieden. Mit Alkalien bildet er schöne krystallinische Salze, welche sich an der Luft nicht schwärzen [3]).

Aethyläther des Pyrogallols entstehen, wenn man Pyrogallol mit Aetzkali, Aethyljodid und absolutem Alkohol auf 100° erhitzt [4]). Wenn man nach dem Verdunsten des Alkohols den Rückstand mit Dampf destillirt, so verflüchtigt sich der Triäthyläther nebst einem Theil des Diäthyläthers, welche durch Kalilauge getrennt werden, in der die erstere Verbindung nicht löslich ist. Um den rückständigen Monoäthyläther von dem zurückgebliebenen Diäthyläther zu trennen, zieht man letzteren mit kaltem Benzol aus [5]).

Pyrogallolmonoäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)_2$, ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Weingeist, aber sehr schwer in kaltem Benzol. Er krystallisirt in Nadeln, welche bei 95° schmelzen. Seine wässerige Lösung wird von Eisenvitriol blauviolett gefärbt, und seine alkalische Lösung bräunt sich an der Luft.

Pyrogalloldiäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$, ist leicht in kaltem Benzol, schwer in verdünntem kaltem, leichter in heissem Weingeist

[1]) Schönbein, Zeitschr. analyt. Chem. 1, 319. [2]) Thorpe, Chem. News 43, 109. [3]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 333. [4]) Benedikt, ibid. 9, 125; Hofmann, ibid. 11, 798. [5]) Benedikt u. Weselsky, Monatsh. Chem. 2, 212.

löslich und bildet Krystalle, welche bei 79° schmelzen und bei 262° sieden. Seine alkalische Lösung bräunt sich nicht an der Luft.

Pyrogalloltriäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$, krystallisirt aus Weingeist in schönen Nadeln, schmilzt bei 39° und siedet gegen 250°.

Triacetopyrogallol, $C_6H_3(C_2H_3O_2)_3$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyrogallol und bildet Krystalle, welche sublimirbar und fast unlöslich in Wasser sind [1]).

Pyrogallochinon, $C_{18}H_{16}O_8 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O_3$, entsteht durch directe Vereinigung von Pyrogallol mit Chinon. Es löst sich in Ammoniak mit tief blauer Farbe, welche bald missfarbig wird. Nach Wichelhaus hat es die Formel $C_{18}H_{14}O_8$ [2]). (Vergl. §. 102.)

Purpurogallin, $C_{20}H_{16}O_9$, erhielt Girard durch Oxydation von Pyrogallol mit Silbernitrat oder Kaliumpermanganat und Schwefelsäure [3]). Nach Wichelhaus, welcher es durch Einwirkung von Chromsäurelösung auf Pyrogallol darstellte, hat es die Formel $C_{18}H_{14}O_9$ [4]). Denselben Körper beobachtete dann Struve bei seiner Untersuchung über die Einwirkung des activen Sauerstoffs auf Pyrogallussäure und fand, dass er sich bildet, wenn man eine verdünnte Lösung von Pyrogallol, mit Speichel, Malzauszug u. s. w. versetzt, bei Luftzutritt stehen lässt. Am leichtesten bildet er sich aber bei Anwendung einer verdünnten Lösung von arabischem Gummi [5]). Loew, welcher diese Verbindung erhielt, als er eine Lösung von Pyrogallol und Natriumphosphat an der Luft stehen liess, nahm an, dass er mit Pyrogallochinon identisch sei [6]); aber Clermont und Chautard, welche, wie Girard, Purpurogallin durch Oxydation des Pyrogallols mit Silbernitrat darstellten, fanden dieselbe Zusammensetzung wie letzterer, beobachteten aber, dass sich ausserdem Pyrogallochinon und noch ein anderer Körper bildet, welchen sie noch nicht untersuchten. Als beste Methode zur Darstellung von Purpurogallin stellte sich die von Struve heraus. Man löst 10 g Pyrogallol in 500 ccm einer Gummilösung von 10 Proc. und lässt sie in einem grossen Kolben mehrere Wochen stehen. Man erhält so 67 Proc. vom Gewicht des angewandten Pyrogallols.

Purpurogallin krystallisirt aus Weingeist in braunen, sammtartigen Nadeln, welche bei 256° schmelzen. Es bildet ein Natriumsalz, $C_{20}H_{12}Na_4O_9$, das schwierig in zerfliesslichen Nadeln krystallisirt und mit Baryumchlorid einen fast unlöslichen Niederschlag von $C_{20}H_{12}Ba_2O_9$ giebt. Erhitzt man es mit Essigsäureanhydrid, so entsteht das Acetat $C_{20}H_{12}O_9(C_2H_3O)_4$, das aus Weingeist in glänzenden, braunen Nadeln krystallisirt, welche bei 186° schmelzen. Durch Erhitzen mit concen-

[1]) Nachbaur, Ann. Chem. Pharm. **107**, 244. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 846. [3]) Ibid. **2**, 562. [4]) Ibid. **5**, 848. [5]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 162. [6]) Journ. prakt. Chem. (2) **15**, 322.

trirter Jodwasserstoffsäure wird Purpurogallin in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, welcher bei 195° siedet und Polymere desselben verwandelt [1]).

Trichlorpyrogallol, $C_6Cl_3(OH)_3$, entsteht, wenn man trockenes Chlor in ein abgekühltes Gemisch von Pyrogallol und Essigsäure leitet, und krystallisirt in feinen Nadeln mit drei Molecülen Wasser. Setzt man Barytwasser zu seiner ätherischen Lösung, so entsteht eine blaue Färbung [2]).

Tribrompyrogallol, $C_6Br_3(OH)_3$, bildet sich, wenn man Pyrogallol mit Brom zusammenreibt, und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, flachen, rhombischen Nadeln [3]).

Nitropyrogallol, $C_6H_2(NO_2)(OH)_3 + H_2O$, erhält man durch Einleiten von Stickstofftrioxid in eine Lösung von Pyrogallol in der zehnfachen Menge Aether, bis Kohlendioxid zu entweichen anfängt. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, dünnen, bräunlichgelben Nadeln oder dicken, rhombischen Prismen, die bei 100° wasserfrei werden und unter Zersetzung bei 205° schmelzen. Seine Lösung wird von Kalkwasser tief roth und von Eisenchlorid grün gefärbt.

Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$.

(113) Dasselbe wurde zuerst von Hlasiwetz durch Erhitzen von Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$, mit Aetzkali gewonnen, welches dabei in Phloretinsäure, $C_6H_4(OH)C_2H_4.CO_2H$, und Phloroglucin zerfällt, das seinen Namen wegen seines überaus süssen Geschmacks erhielt [4]). Es bildet sich auch aus verschiedenen Glykosiden, Pflanzenextracten, Harzen u. s. w., wie Quercetin, Maclurin, Catechin, Kino, Gummigutt, Drachenblut und anderen, wenn sie mit Aetzkali geschmolzen werden [5]). Ferner entsteht es durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Kalilauge auf Morin [6]), $C_{12}H_8O_5$, welches neben Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6$, im Gelbholz vorkommt. Letztere Verbindung, welche im unreinen Zustande als Abfall bei der Fabrikation von Gelbholzextract gewonnen wird, eignet sich gut zur Darstellung von Phloroglucin [7]), indem man es mit 3 Thln. Aetzkali und etwas Wasser zusammenschmilzt, bis die Masse breiig wird. Man löst nach dem Erkalten in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren desselben löst man den Rückstand in Wasser und setzt Bleizucker zu, um Protocatechusäure zu fällen. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat

1) Compt. rend. 94, 1189, 1254, 1362. 2) Webster, Journ. Chem. Soc. 1884, 1, 205. 3) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 142, 250. 4) Ibid. 96, 118. 5) Hlasiwetz, ibid. 112, 98; 134, 118; 138, 190; Hlasiwetz u. Pfaundler, ibid. 127, 357; Hlasiwetz u. Barth, ibid. 134, 283; 138, 68. 6) Ibid. 143, 297. 7) Benedikt, ibid. 185, 114.

entweder eingedampft oder ihm das Phloroglucin durch Aether entzogen (Hlasiwetz u. Pfaundler).

Letzteres lässt sich auch vortheilhaft aus Resorcin darstellen, indem man es mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von Aetznatron schmilzt, bis die nach einiger Zeit stattfindende, stürmische Gasentwickelung sich wieder mässigt und die Masse hell chocoladefarbig geworden ist. Man säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, schüttelt mit Aether aus und reinigt das nach dem Verdunsten desselben zurückgebliebene Phloroglucin durch Umkrystallisiren [1]). Nach Tiemann und Will lässt sich anhängendes Resorcin dadurch entfernen, dass man das von Zeit zu Zeit angefeuchtete Phloroglucin auf 100° erhitzt, wobei Resorcin wegsublimirt. Sie machen ferner darauf aufmerksam, dass Aether das Phloroglucin leichter aus neutralen als aus sauren Lösungen aufnimmt und dass, wenn man die Lösung mit Kochsalz sättigt, sich ein grosser Theil des Phloroglucins ausscheidet [2]). Phloroglucin entsteht auch, wenn man Benzoltrisulfonsäure mit einem Ueberschuss von Aetznatron schmilzt [3]).

Es ist leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in Blättchen oder rhombischen Tafeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser abgeben und bei 209° schmelzen. Bei höherer Temperatur sublimirt es zum Theil unzersetzt. Es reducirt Fehling's Lösung; verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Nitrophloroglucin; concentrirte oxydirt es zu Oxalsäure. Wässeriges Ammoniak verwandelt es in Phloramin, $C_6H_3(OH)_2NH_2$, welches später beschrieben wird. Diese Reaction ist sehr bemerkenswerth, da andere Phenole nur schwierig Hydroxyl für Amid austauschen.

Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Wie schon erwähnt, ist es in Gegenwart von Salzsäure ein empfindliches Reagens auf Holzsubstanz, welche dadurch eine rothviolette Färbung annimmt (Bd. 3, §. 936). Eine Lösung, welche 0·01 Proc. Phloroglucin enthält, färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan noch deutlich roth, und selbst wenn nur 0·001 vorhanden sind, so tritt die Reaction ein, wenn man das Holz 24 Stunden in die Lösung legt. Man kann so bei den zartesten Keimlingen schon eine Verholzung der Gewebe erkennen. Phloroglucin wirkt nur schwach antiseptisch und ist nicht giftig, wie das isomere Pyrogallol [4]).

Mischt man eine stark verdünnte, wässerige Lösung von Phloroglucin und Anilinnitrat oder Toluidinnitrat mit Kaliumnitrit, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein zinnoberrother Niederschlag von Azobenzolphloroglucin oder Azotoluolphloroglucin ab [5]).

(114) Phloroglucindiäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$, entsteht, wenn man eine Lösung von Phloroglucin in Alkohol mit Chlorwasserstoff

[1]) Barth u. Schreder, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 503. [2]) Ibid. **14**, 954. [3]) Ibid. **12**, 422. [4]) Andeer, ibid. **17**, Ref. 334. [5]) Weselsky, ibid. **9**, 216; Weselsky u. Benedikt, ibid. **12**, 226.

sättigt; er krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden, schneeweissen Nadeln, welche bei 75⁰ schmelzen.

Phloroglucintriäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$, erhält man, wenn man die vorhergehende Verbindung mit Aetzkali, Aethyljodid und Alkohol erhitzt. Aus seiner weingeistigen Lösung fällt ihn Wasser in schönen Krystallen, welche bei 43⁰ schmelzen [1]).

Triacetophloroglucin, $C_6H_3(OC_2H_3O)_3$, bildet sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phloroglucin und krystallisirt aus Weingeist in kleinen Prismen, welche in Wasser unlöslich sind [2]).

Trichlorphloroglucin, $C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$. Wenn man eine wässerige Lösung von Phloroglucin mit Chlor behandelt, so bildet sich Dichloressigsäure, was ein Beweis für seine symmetrische Structur ist (§. 110):

$$C_6H_6O_3 + 3H_2O + 6Cl_2 = 3C_2H_2Cl_2O_2 + 6ClH.$$

Schliesst man aber das Wasser aus und leitet Chlor in ein Gemisch von Phloroglucin und Tetrachlormethan, das mit einem Kältegemisch umgeben ist, so erhält man Trichlorphlorglucin, das in kaltem Wasser fast unlöslich ist und aus warmem Wasser oder Weingeist in feinen Nadeln krystallisirt, welche ihr Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren, bei 136⁰ schmelzen, aber schon unter dieser Temperatur sublimiren. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man es in grossen, durchsichtigen Nadeln.

Wirkt man bei gewöhnlicher Temperatur auf das Gemisch von Phloroglucin und Tetrachlormethan ein, so bilden sich Chlorsubstitutionsproducte des Acetaldehyds und der Essigsäure, unter denen Trichloressigsäure vorherrscht [3]).

Tribromphloroglucin, $C_6Br_3(OH)_3 + 3H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Phloroglucin und krystallisirt in Prismen [4]). Kalte Salpetersäure verwandelt es in Tribromdinitropropionsäure [5]):

$$C_6H_3Br_3O_3 + 6NO_2.OH = C_3HBr_3(NO_2)_2O_2 + 3CO_2 + 2NO \\ + N_2O_3 + 4H_2O.$$

Trägt man in eine wässerige Lösung von 1 Thl. Phloroglucin nach und nach 10 Thle. Brom ein, so bildet sich Phlorobromin, C_6HBr_9O, welches aus Chloroform in glänzenden, rhombischen Prismen krystallisirt, welche bei 152⁰ schmelzen und von kochender Kalilauge, Natriumamalgam und concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen werden, aber sich in warmem Alkohol unter Bildung von Pentabromaceton lösen [6]).

[1]) Will u. Albrecht, Ann. Chem. Pharm. **17**, 2107. [2]) Hlasiwetz, ibid. **119**, 201. [3]) Webster, Journ. chem. Soc. 1885, **1**, 423. [4]) Hlasiwetz, Jahresber. 1855, 702. [5]) Benedikt, Ann. Chem. Pharm. **184**, 255. [6]) Ibid. **189**, 165.

Nitrophloroglucin, $C_6H_2(NO_2)(OH)_3$, entsteht durch Auflösen von Phloroglucin in verdünnter, warmer Salpetersäure, aus der es sich in rothgelben Schuppen abscheidet, welche in heissem Wasser löslich sind und daraus in Blättchen krystallisiren.

Trinitrophloroglucin, $C_6(NO_2)_3(OH)_3$, erhält man, wenn man das unten beschriebene Kaliumsalz des Trinitrosophloroglucins in ein Gemisch gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure vom specif. Gew. 1·40 in sehr kleinen Mengen unter stetem Umrühren einträgt. Erbsengrosse Stücke entzünden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und schwimmen als glühende Kugeln mit knisterndem Geräusch bis zu ihrer Auflösung herum, und beim Hinzufügen grösserer Mengen können heftige Explosionen stattfinden.

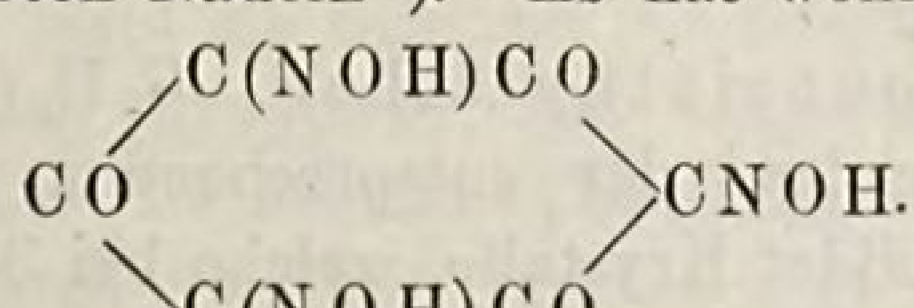
Trinitrophloroglucin krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, hexagonalen Prismen mit einem Molecül Wasser, welches bei 100° entweicht. Es fängt bei 130° an zu sublimiren, schmilzt bei 158° und explodirt beim stärkeren Erhitzen. Wie Pikrinsäure färbt es Wolle und Seide, erzeugt aber sattere und schönere Töne. Mit Kaliumcyanid giebt es die Isopurpursäurereaction. Es zersetzt Carbonate und bildet drei Reihen von explosiven Salzen.

$C_6(NO_2)_3(OK)_3$ bildet oft zolllange, orangerothe, diamantglänzende Nadeln.

$C_6(NO_2)_3(OK)_2OH$ ist tief gelb gefärbt und weniger glänzend als das normale Salz.

$C_6(NO_2)_3OK(OH)_2 + H_2O$ krystallisirt in langen, sehr feinen, seideglänzenden, schwefelgelben Nadeln.

Trinitrosophloroglucin oder Chinontrioxim, $C_6O_3(NOH)_3$. Wenn man 10 g Phloroglucin in 300 ccm Wasser löst, 12 g Eisessig zusetzt und in die auf — 8° bis 9° abgekühlte Flüssigkeit eine concentrirte, gut abgekühlte Lösung von 16 g Kaliumnitrit eingiesst, so scheidet sich bald ein saures Kaliumsalz dieser Verbindung in grünen Krusten ab. Nach einer halben Stunde übersättigt man mit Aetzkali und setzt Weingeist zu, wobei das neutrale Salz, $C_6(NO)_3(OK)_3$, in schön grünen Nadeln ausfällt, welches sehr explosiv ist. Fällt man seine verdünnte wässerige Lösung mit Bleizucker, so erhält man das Bleisalz als gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen ein zimmtbraunes Pulver bildet, welches beim Erhitzen mit der grössten Heftigkeit explodirt. Zersetzt man es mit verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Weingeist und lässt das Filtrat verdunsten, so erhält man das Trinitrosophloroglucin in warzenförmig gruppirten Nadeln [1]). Es hat wohl folgende Constitution:



[1]) Benedikt, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1374.

Nach dem schon früher über die Constitution der Chinoxime Erwähnten (§. 103) kann es sich aber auch vom Benzol auf die Weise ableiten, dass je zwei Wasserstoffatome durch die zweiwerthige Gruppe, —N(OH)—O—, ersetzt sind.

Wie schon erwähnt (§. 84), entsteht Phloroglucin auch beim Schmelzen von Phenol mit Aetznatron. Nach Gautier entsteht dabei das isomere Phenoglucin, $C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$, welches aus Wasser in grossen Prismen krystallisirt, die bei 200·5⁰ schmelzen, sehr süss schmecken, aber mit Eisenchlorid nur schwierig eine schwach violette Färbung geben. Auch das durch Schmelzen von Quercetin erhaltene Trihydroxybenzol ist nach ihm verschieden von Phloroglucin, weshalb er es Querciglucin, $3C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$, nennt. Dasselbe schmilzt wasserfrei bei 174⁰, schmeckt kaum süss und schmilzt bei 174⁰. Endlich erhielt er, indem er den Farbstoff des Rothweins von Carignane mit Kali schmolz, das Oenoglucin, welches dem Phloroglucin sehr ähnlich ist, aber sich mit Eisenchlorid nur vorübergehend schwach violett färbt [1]).

Oxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)_3$.

(115) Diese Verbindung entsteht, neben Dihydrochinon, $C_{12}H_6(OH)_4$, und Hexoxydiphenyl, $C_{12}H_4(OH)_6$, wenn man Hydrochinon mit der zehnfachen Menge Aetznatron zusammenschmilzt, bis die Entwickelung von Wasserstoff nachlässt. Es krystallisirt aus Aether in mikroskopischen, monoklinen Blättchen oder Täfelchen, welche bei 140·5⁰ schmelzen. Seine wässerige Lösung färbt sich rasch an der Luft und noch schneller, wenn man einen Tropfen Alkalilösung zusetzt; sie ist in dieser Beziehung empfindlicher, als eine Lösung von Pyrocatechin. Auf die Haut gebracht, färbt sie dieselbe zunächst bräunlich und nach einigen Stunden intensiv schwarz. Wenn man zu der verdünnten Lösung wenig Eisenchlorid setzt, so färbt sie sich bräunlichgrün, verblasst aber schnell; auf Zusatz von wenig Soda wird sie schön dunkelblau, und wenn man mehr zusetzt, färbt sie sich weinroth. Eisenvitriol giebt keine Färbung; aber nach Zugabe von wenig Soda tritt eine violette, und von mehr eine intensiv blaue Färbung ein. In Schwefelsäure löst sich Oxyhydrochinon mit grüner Farbe, die nach und nach in Violett und beim Erhitzen in Dunkelkirschroth übergeht.

Wenn man Oxyhydrochinon der trockenen Destillation unterwirft, so verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt und ein anderer wird unter Verkohlung zu Hydrochinon reducirt [2]).

Oxyhydrochinontriäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$, ist durch Erhitzen des Calciumsalzes der entsprechenden Triäthoxybenzoësäure erhalten worden und bildet Krystalle, welche bei 34⁰ schmelzen [3]).

[1]) Bull. Soc. chim. 33, 583. [2]) Barth u. Schreder, Monatsh. Chem. 4, 176; 5, 489. [3]) Will u. Albrecht, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2108.

Triacetoxyhydrochinon, $C_6H_3(OC_2H_3O)_3$, entsteht durch Erhitzen von Oxyhydrochinon mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 96·5⁰ schmelzen.

Oxychinhydron, $C_6H_3(OH)_3 + C_6H_3(O_2)OH$, bildet sich auf Zusatz von Salpetersäure zu einer kalten, wässerigen Lösung von Oxyhydrochinon in kleinen, dunkelgraublauen Krystallen mit schwachem Flächenschimmer.

Tribromoxychinon, $C_6Br_3O_2(OH)$, entsteht beim Zusammenreiben von Oxyhydrochinon mit trockenem Brom und scheidet sich aus Chloroform in prächtig orangerothen Krystallkörnern ab.

Hexhydroxybenzol, $C_6(OH)_6$.

(116) Durch Reduction von Nitranilsäure (§. 99) bildet sich Diamidotetrahydroxybenzol, $C_6(NH_2)_2(OH)_4$, welches später beschrieben wird. Oxydirt man dessen Salzsäureverbindung mit mässig concentrirter Salpetersäure, so erhält man einen farblosen, festen Körper, dessen Analyse die auf den ersten Blick seltsam erscheinende Formel $C_6H_{16}O_{14}$ ergab. Trägt man denselben in eine stark mit Salzsäure versetzte Lösung von Zinndichlorid ein, so scheiden sich nach einiger Zeit grauweisse Nadeln von Hexhydroxybenzol aus, welches schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. In Weingeist, Aether und Benzol ist es nur wenig löslich; die Lösungen färben sich an der Luft violett. Es reducirt Silberlösung rasch in der Kälte; destillirt man es mit Zinkstaub, so bildet sich etwas Benzol neben einem festen Körper, welcher Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, zu sein scheint.

Hexacethydroxybenzol, $C_6(OC_2H_3O)_6$, erhält man durch Erhitzen von Hexhydroxybenzol mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Es ist ein krystallinisches Pulver, das in Weingeist, Aether und Benzol fast unlöslich ist und aus siedendem Eisessig in kleinen, schön ausgebildeten, anscheinend rhombischen Prismen krystallisirt, welche Essigsäure enthalten, die bei 150⁰ entweicht, worauf es bei 203⁰ schmilzt und beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt.

Tetrahydroxychinon, $C_6O_2(OH)_4$. Versetzt man die heiss gesättigte und wieder erkaltete Lösung von Hexhydroxybenzol mit Natriumcarbonat, so färbt sie sich von der Oberfläche aus tief gelb und es scheiden sternförmig gruppirte, fast schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz ab, welche die Formel $C_6O_2(OH)_2(ONa)_2$ haben und deren Bildung durch Einleiten von Luft beschleunigt wird. Das Baryumsalz ist ein dunkelrother Niederschlag, welcher beim Trocknen grünen Metallglanz annimmt.

Benzotrichinon oder Trichinoyl, $C_6O_6 + 8H_2O$. Als solches ist die oben erwähnte Verbindung $C_6H_{16}O_{14}$ aufzufassen, welche auch durch Oxydation der vorhergehenden Verbindung, sowie von Hexhydroxybenzol mit Salpetersäure entsteht. Es ist in kaltem Wasser und Weingeist fast unlöslich und krystallisirt aus warmer, verdünnter Salpetersäure in farblosen, mikroskopischen Nadeln.

Dihydroxybenzodichinon oder Dihydroxydichinoyl, $C_6O_4(OH)_2$, entsteht, wenn man Trichinoyl mit wässeriger schwefliger Säure auf 40^0 bis 50^0 erwärmt und die gelbe Lösung mit Soda sättigt, wobei das Salz, $C_6O_4(ONa)_2$, in prächtig violett schimmernden Nadeln ausfällt, welche beim Trocknen grünen Metallglanz annehmen. Seine Lösung giebt mit Baryumchlorid einen lebhaft zinnoberrothen Niederschlag.

Wenn man Trichinoyl auf 100^0 erhitzt oder mit Wasser kocht und Kalilauge zum Rückstand setzt, so erhält man Kaliumkrokonat:

$$C_6O_6 + H_2O = C_5H_2O_5 + CO_2.$$

Dasselbe entsteht auch durch Einwirkung von überschüssiger Kalilauge auf Tetrahydroxychinon und Dihydroxybenzodichinon, sowie wenn man salzsaures Diamidetetrahydroxybenzol mit Kalilauge bei Luftzutritt kocht:

$$C_6H_4O_4(NH_2)_2 + 4KOH + O = C_5K_2O_5 + 2NH_3 + K_2CO_3 + H_2O.$$

Aus dieser Reaction sowohl, als aus den Eigenschaften des Hexhydroxybenzols ergiebt sich mit der grössten Wahrscheinlichkeit, dass dasselbe identisch mit der Trihydrocarboxylsäure, $C_{10}H_{10}O_{10}$, ist, welche Lerch durch Einwirkung von Salzsäure auf frisch bereitetes Kohlenoxidkalium, $(COK)_{12}$, gewann. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielt er daraus die Oxycarboxylsäure, $C_{10}H_{26}O_{23}$, welche wohl nichts Anderes als Trichinoyl ist, wonach Tetrahydroxychinon mit Dihydroxycarboxylsäure und Dihydroxybenzodichinon mit Carboxylsäure (Bd. 3, S. 1174) identisch zu sein scheinen. Die Constitution der Krokonsäure, sowie die der Rhodizonsäure, welche zuerst aus Kohlenoxidkalium erhalten wurden, ist noch aufzuklären.

Aus obigen Beobachtungen folgt ferner, dass das Kohlenoxidkalium die Formel $C_6(OK)_6$ hat, oder dass diese Verbindung darin enthalten ist. Liebig, welcher es durch Erhitzen von Kalium in einem Strome von Kohlenoxid darstellte, sagt, dass die Verfolgung der Idee, Kohlenoxid sei ein Radical, ihn zu den sonderbarsten und merkwürdigsten Resultaten geführt habe [1]). Das Merkwürdigste aber, welches Liebig nicht ahnen konnte, ist, dass sie zu einer directen Synthese von Benzolderivaten aus unorganischen Körpern geführt hat, welche einfacher als irgend eine andere ist [2]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **11**, 182. [2]) Nietzki u. Benckiser, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 449.

Quercit, $C_6H_7(OH)_5$.

(117) Derselbe wurde von Braconnot in den Eicheln (den Früchten von *Quercus racemosa* und *Quercus sessiliflora*) aufgefunden und für Milchzucker gehalten [1]). Dessaignes fand, dass der Eichelzucker (*sucre de glands*) eine eigenthümliche Verbindung ist und gab ihm den jetzt gebräuchlichen Namen [2]). Er findet sich auch in der Eichenrinde [3]) und den Blättern der Zwergpalme (*Chamaerops humilis*) [4]). Um ihn darzustellen, wird der kalte, concentrirte Auszug der Eicheln mit Bleiessig versetzt, um Gerbstoffe, Farbstoffe u. s. w. zu fällen, worauf man Hefe zum Filtrat setzt, um Glykose zu entfernen. Die vom Blei befreite Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft und die Krystalle, denen noch unorganische Salze anhaften, durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt [5]).

Quercit schmeckt süss und ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, löst sich aber nicht in absolutem Alkohol oder Aether. Er krystallisirt in monoklinen Prismen, welche bei 225^0 schmelzen, und ist rechtsdrehend [6]). Durch trockene Destillation zersetzt er sich, wobei Hydrochinon, Chinhydron und andere Körper entstehen. Dieselben bilden sich auch, neben Benzol, Phenol und Jodphenol, wenn man ihn mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt. Ausserdem entstehen dabei flüchtige Jodide, welche durch Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff in Hexan übergehen (Prunier). Dass er bei der Oxydation Chinon giebt, ist schon früher erwähnt worden (§. 95).

Die fünf Hydroxyle des Quercits können nach einander durch Säurereste ersetzt werden; durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff bilden sich Chlorhydrate; das Endproduct ist das Pentaquercylchlorid, $C_6H_7Cl_5$, welches in Nadeln krystallisirt, welche bei 102^0 schmelzen.

Pentanitroxyquercit oder Nitroquercit, $C_6H_7(NO_3)_5$, entsteht durch Einwirkung eines Gemisches concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure und bildet eine durchsichtige, harzartige Masse, welche nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich ist [7]).

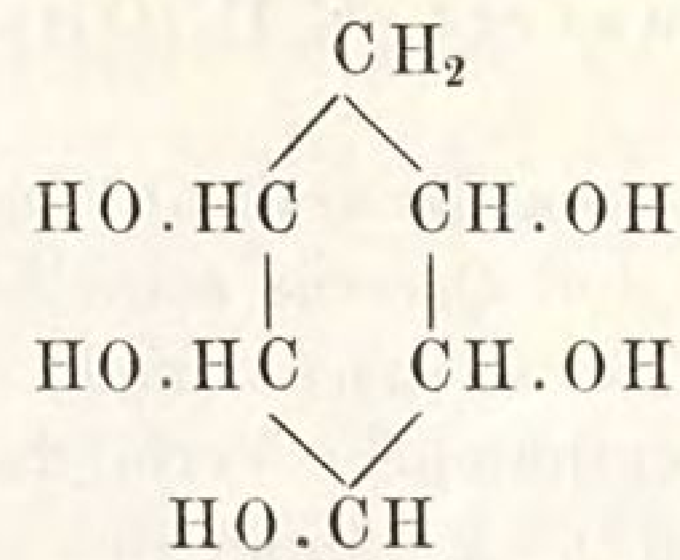
Durch Erhitzen von Quercit mit fetten Säuren oder deren Anhydride entstehen verschiedene Ester.

Pentacetoquercit, $C_6H_7(C_2H_3O_2)_5$, wird durch längeres Erhitzen von Quercit mit Essigsäureanhydrid erhalten und ist eine amorphe

[1]) Ann. chim. phys. (3) **27**, 392. [2]) Ann. Chem. Pharm. **81**, 103, 251; Compt. rend. **33**, 308; 462. [3]) Böttinger, Liebig's Ann. **202**, 269. [4]) Hugo Müller, Privatmittheilung. [5]) Prunier, Ann. chim. phys. (5) **15**, 1. [6]) Berthelot, Chim. org. **2**, 218; Prunier, loc. cit. [7]) Homann, Ann. Chem. Pharm. **190**, 282.

Masse, welche leicht in Weingeist, wenig in Wasser löslich ist und sehr bitter schmeckt [1]).

Der Quercit hat wohl folgende Constitution:



Amidoderivate des Benzols.

Amidobenzol oder Anilin, $C_6H_5.NH_2$.

(118) Durch trockene Destillation von Indigo erhielt Unverdorben 1826, unter anderen Producten, einen eigenthümlichen, flüssigen Körper, der sich mit Säuren zu gut krystallisirbaren Salzen vereinigte, und welchen er deshalb Krystallin nannte [2]). Runge fand dann 1834 im „Steinkohlenöl" eine flüchtige, basische Verbindung, welche mit Chlorkalklösung eine lasurblaue Farbe gab, während die Lösungen ihrer Salze damit veilchenblau gefärbt wurden, weshalb er die neue Verbindung Blauöl oder Kyanol nannte [3]). Er fand auch, dass sie Fichtenholz und Hollundermark gelb färbt (Bd. 3, §. 936), und ferner, dass, wenn man eine 100° heisse Porcellanplatte mit einer Auflösung von „salzsaurem Kupferoxyd" bestreicht und, nachdem sie eingetrocknet ist, einen Tropfen „salpetersaurer Kyanollösung" darauf bringt, sofort ein grünschwarzer Fleck entsteht [4]).

Fritzsche untersuchte 1840 die Producte, welche entstehen, wenn Indigo mit Aetznatron oder Aetzkali destillirt wird und fand, neben anderen, ein basisches Oel, welches die Formel C_6H_7N hat und mit Säuren gut krystallisirte Salze bildet, und das er Anilin nannte [5]). Dieser Name ist abgeleitet von Anil (*nila*, indisch, blau; *anil*, arabisch, das Blaue), unter welcher Bezeichnung die Portugiesen den Indigo (*ἰνδικον*, *indicum*, die indische Farbe), der den Griechen und Römern schon bekannt war, in Europa einführten.

In einer Nachschrift zu dieser Abhandlung sagt Erdmann, dass wohl unzweifelhaft Anilin mit Kyanol identisch sei.

Zwei Jahre später fand Zinin, dass man, wenn man eine weingeistige Lösung von Nitrobenzid (Nitrobenzol) mit Ammoniak sättigt und dann

[1]) Ueber andere Ester s. Prunier, loc. cit. und Berthelot, Chim. org. und Ann. chim. phys. (3) **54**, 82. [2]) Pogg. Ann. **8**, 397. [3]) Ibid. **31**, 65, 513; **32**, 331. [4]) Runge ist demnach der Erste, welcher die Bildung von Anilinschwarz beobachtete. [5]) Journ. prakt. Chem. **20**, 453.

Schwefelwasserstoff einleitet, eine ölige, basische Flüssigkeit erhält, welche krystallisirbare Salze bildet und die er Benzidam, C_6H_7N, nannte [1]), wozu Fritzsche bemerkt, dass dasselbe nichts Anderes als Anilin sei.

Die Identität der drei Körper wurde dann von Hofmann experimentell bewiesen [2]), welcher den Namen Phenamid vorschlug, der später, als man das Anilin, welche Bezeichnung bis heute im Gebrauch geblieben ist, als zusammengesetztes Ammoniak erkannte, in Phenylamin abgeändert wurde. Da aber die aromatischen Amine sich in vielen Punkten von denen der Fettkörper unterscheiden, so wurden sie, nach dem Vorschlag von Griess, Amidoverbindungen genannt, und Anilin erhielt daher den Namen Amidobenzol (§. 16).

Anilin findet sich nicht nur in den Destillationsproducten der Steinkohlen [3]), sondern auch in denen der Knochen [4]) und des Torfs. Um es darzustellen, geht man aber immer von Nitrobenzol aus, wendet aber nicht Zinin's Methode an, welche jedoch noch häufig zur Reduction anderer Nitroverbindungen benutzt wird, und die beim Nitrobenzol in folgender Weise verläuft:

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2S = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 3S.$$

Hofmann fand, dass man zur Reduction auch Zink und Salzsäure anwenden kann [5]), und Wöhler zeigte, dass Anilin erhalten wird, wenn man Nitrobenzol mit Natronlauge und Arsentrioxid behandelt [6]). Statt des letzteren kann man auch Traubenzucker nehmen [7]). Für die Darstellung im Kleinen eignet sich am besten ein Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure, oder eine salzsaure Lösung von Stannochlorid (Beilstein):

$$C_6H_5.NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

Wenn alles Nitrobenzol in Lösung gegangen ist, entfernt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff und erhält so eine Lösung des Hydrochlorids, das man durch Eindampfen rein erhält, und welches durch Zersetzung mit einem Alkali die freie Base liefert.

(119) Anilin wird im Grossen gewonnen; früher benutzte man dazu als Reductionsmittel Eisenspäne und Essigsäure, welche zuerst von Béchamp vorgeschlagen wurden [8]). Seit 1864 wendet man die billigere Salzsäure an:

$$C_6H_5.NO_2 + 3Fe + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O.$$

Die Menge der Essigsäure oder der Salzsäure, welche man gebraucht, ist jedoch viel weniger als die, welche dieser Gleichung entspricht. Zu-

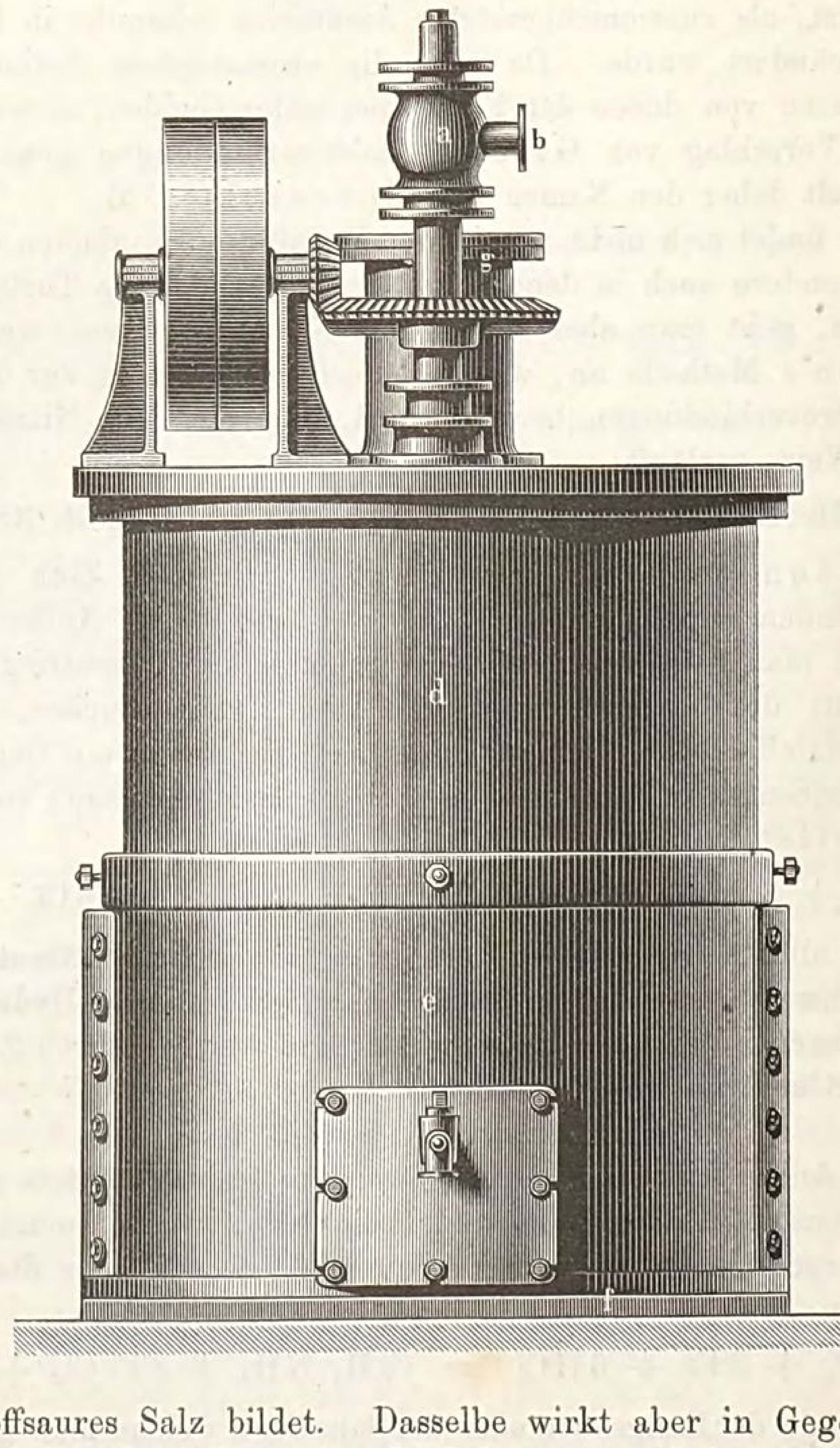
[1]) Journ. prakt. Chem. 27, 149. [2]) Ann. Chem. Pharm. 47, 37. [3]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. 70, 32. [4]) Vohl, ibid. 109, 200. [5]) Ibid. 55, 200. [6]) Ibid. 102, 127. [7]) Vohl, Jahresber. 1863, 410. [8]) Ann. Chem. Pharm. 92, 402.

nächst wirkt das Ferrochlorid in Gegenwart von Salzsäure weiter reducirend:

$$C_6H_5.NO_2 + 6FeCl_2 + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 3Fe_2Cl_6 + 2H_2O.$$

Diese Reactionen gehen voran, so lange freie Säure vorhanden ist, was nicht lange dauert, da sich kein freies Anilin, sondern dessen chlor-

Fig. 11.



wasserstoffsaures Salz bildet. Dasselbe wirkt aber in Gegenwart von Eisen und Nitrobenzol genau wie Salzsäure, wobei sich freies Anilin bildet, das sich mit dem Eisenchlorid wieder in Eisenoxid und chlorwasserstoffsaures Anilin umsetzt. Der Theorie nach sollte daher eine kleine Menge der Säure, wenn genügend Eisen vorhanden ist, eine ununbegrenzte Menge Nitrobenzol in Anilin überführen.

Der gusseiserne Apparat, welcher jetzt gewöhnlich benutzt wird, ist in Fig. 11 dargestellt. Er besteht aus drei Stücken, und zwar die untere Hälfte aus zwei, um dieselben, welche von der Säure zuerst zerfressen werden, leicht erneuern zu können. Im Deckel finden sich die nöthigen Oeffnungen für den Rührer, das Kühlrohr und ein durch einen Holzstopfen verschliessbares Loch zum Eintragen der Materialien. Am Boden ist eine verschliessbare Oeffnung, um die Eisenrückstände zu entfernen.

Man bringt zunächst 40 Thle. Wasser, 25 Thle. gemahlene Gusseisenspäne und 8 bis 10 Thle. Salzsäure in den Kessel und lässt unter Umrühren 100 Thle. Nitrobenzol (gewöhnlich 500 kg) einfliessen. Um die Reaction einzuleiten, bläst man Dampf ein, und unterhält sie durch allmäligen Zusatz von 75 Thln. genässten Gussspänen, wobei man wartet, bis die anfangs stürmische Reaction nachgelassen hat, aber zugleich darauf sehen muss, dass das Gemisch immer warm bleibt. Setzt man die Eisenspäne zu rasch ein, so wird die Reaction so heftig, dass ein Theil des Anilins weiter zu Benzol und Ammoniak reducirt wird. Schliesslich setzt man noch 10 bis 20 Thle. trockene Gussspäne zu. Das während der Operation entweichende Nitrobenzol wird in einem Kühler verdichtet und fliesst zurück. Ist alles Nitrobenzol reducirt, so besteht der Rückstand aus Anilin, dessen salzsaurem Salz und Eisenoxid. Man setzt nun Kalkmilch oder fein gesiebten, gelöschten Kalk hinzu und treibt das Anilin mit gespanntem Dampf, welcher durch die hohle Rührwelle eingeblasen wird, über. Das Destillat sondert sich in Anilin und Anilinwasser, welches die obere Schichte bildet und das eine wässerige Lösung von Anilin ist; es enthält 2 bis 3 Proc. davon und wird bei der nächsten Operation zum Uebertreiben des Anilins benutzt. Das Anilin wird durch Destillation aus schmiedeisernen Kesseln gereinigt, und die Eisenrückstände gehen an die Hohöfen.

Nach Laurent sollen sich kleine Mengen von Anilin bilden, wenn man Ammoniumphenat längere Zeit auf 300° erhitzt [1]); Berthelot erhielt keine Spur, selbst nicht bei 360° [2]); dagegen entsteht es neben Diphenylamin, wenn man Phenol mit Salmiak und rauchender Salzsäure auf 310° erhitzt [3]), und dieselben erhält man auch, neben Phenyläther, durch längeres Erhitzen von Phenol mit Ammoniumzinkchlorid auf 280° bis 300° [4]).

Wendet man zur Darstellung des Anilins reines Benzol an, so ist natürlich das Product ebenfalls rein, was aber nicht der Fall für das „reinste" Anilin des Handels ist. Um aus demselben ein ganz reines Anilin zu erhalten, führt man es durch längeres Kochen mit Eisessig in Acetanilid, $C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ (§. 126), über, welches man durch Destilliren, Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren aus heissem

[1]) Compt. rend. **17**, 1366. [2]) Bull. soc. chim. **13**, 314. [3]) Bardy u. Dusart, Compt. rend. **74**, 188. [4]) Merz u. Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1299.

Wasser reinigt, bis es bei 112° schmilzt, worauf man es mit Natronlauge zersetzt (Beilstein).

(120) Anilin ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche unter Normaldruck und, wenn die Quecksilbersäule ganz vom Dampf umspült ist, bei 183·7 siedet [1]). Es hat bei 0° das specif. Gew. 1·038, und erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer krystallinischen Masse, welche bei — 8° schmilzt, während nicht ganz reines Anilin noch bei — 20° flüssig bleibt [2]). Dem Lichte und der Luft ausgesetzt, färbt es sich braun, und zwar um so schneller, je unreiner es ist. In Wasser ist es ziemlich löslich; 100 Thle. der Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur etwa 3 Thle. Anilin; die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu. Umgekehrt wird Wasser von Anilin aufgenommen, so dass 100 Thle. wässerigen Anilins 5 Thle. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, bei höherer aber etwas mehr enthalten [3]). Mit Alkohol, Aether und Benzol mischt es sich in jedem Verhältniss. Die wässerige Lösung bläut weder rothes Lackmuspapier, noch bräunt sie Curcumapapier, sie verändert aber den violetten Farbstoff der Dahlie in Grün. Trotz dieser schwach alkalischen Reaction fällt es die Salze des Zinks, Aluminiums und Eisens, und zerlegt Ammoniumsalze beim Erhitzen.

Wie schon Runge gefunden hat, wird seine wässerige Lösung durch die eines Hypochlorits blau oder, wenn das Anilin nicht ganz rein ist, blauviolett gefärbt; die Farbe der Lösung geht bald in Braun über. Bei sehr verdünnten Lösungen tritt nur eine schwache oder gar keine Färbung ein; setzt man dann wenige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Ammoniumhydrosulfid hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine rosenrothe Färbung an. Die Grenze der Reaction ist ein Theil Anilin in 250 000 Thln. Wasser [4]). Vermischt man Anilin oder ein Salz desselben mit concentrirter Schwefelsäure und setzt einen Tropfen einer Lösung von Kaliumdichromat hinzu, so entsteht eine rein blaue Farbe, welche bald wieder verschwindet [5]).

Anilin coagulirt Eiweiss und ist ein starkes Gift, dessen Wirkung sich nach Letheby und Turnbull hauptsächlich im Nervensystem kund giebt. Nach Grandhomme tritt in den leichtesten Fällen, die durch Einathmen der Dämpfe verursacht werden, zunächst eine bläuliche Färbung des Lippensaumes ein; zu dem gesellt sich dann der Zustand einer leichten Trunkenheit; der Gang wird taumelnd, die Sprache schwerfällig, der Kopf eingenommen, die Gesichtsfarbe fahl und der Appetit fehlt gänzlich. In diesen Fällen wendet man Abführmittel, wie Bittersalz oder Carlsbader Salz an, während der Genuss von Alkohol die Symptome steigert. Bei schwereren Fällen, wie sie z. B. durch Durchtränken der Kleider mit Anilin hervorgerufen werden, wird die Farbe der Lippen

[1]) Thorpe, Journ. chem. Soc. 1880, **1**, 221. [2]) Lucius u. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 154. [3]) Alexejew, ibid. **10**, 709. [4]) Jacquemin, ibid. **9**, 1433. [5]) Beissenhirtz, Ann. Chem. Pharm. **87**, 376.

dunkelblau oder selbst schwarz, und der Schwindel so stark, dass der Kranke zu Boden stürzt. In solchen Fällen sind Reizmittel in Form von Uebergiessungen, innerliche Anwendung von Aether u. s. w. indicirt [1]).

Anilin findet seine Hauptanwendung in der Farbenindustrie. In Laboratorien wird es öfters als Lösungsmittel benutzt, da es manche Körper löst, welche in anderen, gewöhnlich dazu benutzten Flüssigkeiten nicht löslich sind, wie z. B. Indigoblau.

Salze des Anilins.

(121) Obwohl schwache Base, verbindet sich Anilin mit Säuren zu Salzen, die meistens gut krystallisiren, weshalb, wie schon angegeben, Unverdorben es Krystallin nannte. Dieselben sind sorgfältig untersucht worden; hier können nur die, welche technisch verwendet werden oder besonders charakteristisch sind, erwähnt werden.

Chlorwasserstoffsaures Anilin, $C_6H_7N.ClH$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln oder grossen Blättern, welche bei 192° schmelzen und unverändert sublimiren. Es wird im Grossen dargestellt und gewöhnlich Anilinsalz genannt; das Platinichlorid, $(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln.

Schwefelsaures Anilin, $(C_6H_7N)_2SO_4H_2$, bildet ein krystallinisches Pulver, das leicht in Wasser, schwer in Alkohol und in Aether nicht löslich ist. Wegen letzterer Eigenschaft wird es zur Trennung von Anilin und Methylanilin benutzt.

Salpetersaures Anilin, $C_6H_7N.NO_3H$, krystallisirt in grossen rhombischen Prismen oder Nadeln, welche bei 190° sich unter Bildung von Nitranilin und anderen Producten zersetzen (Béchamp).

Oxalsaures Anilin, $(C_6H_7N)_2C_2O_4H_2$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem in schönen, triklinen Prismen; in Alkohol ist es wenig, und in Aether nicht löslich.

Anilinphenat, $C_6H_5.NH_2.C_6H_6O$, bildet sich, wenn man ein Gemisch von Anilin und Phenol einige Zeit zum Kochen erhitzt, oder langsamer, wenn man es in der Kälte stehen lässt. Es bildet glänzende Tafeln, welche man durch Umkrystallisiren aus Ligroïn reinigt, schmilzt bei 31° und siedet bei 181°. Sein Geruch gleicht dem des Phenols, ist aber schwächer, und es greift die Haut nicht an, wie letzteres [2]).

Anilin verbindet sich, wie Ammoniak, mit vielen Salzen, namentlich Chloriden, sowie auch mit Trinitrobenzol. Vermischt man die warmen alkoholischen Lösungen beider, so scheidet sich die Verbindung

[1]) Grandhomme, loc. cit. [2]) Dale u. Schorlemmer, Liebig's Ann. **217**, 387; G. Dyson, Journ. chem. Soc. 1883, **1**, 466.

$C_6H_7N.C_6H_3(NO_2)_3$, in orangerothen Nadeln aus, welche aus Benzol in prachtvollen glänzenden Blättern krystallisiren, die bei 123° bis 124° schmelzen und an der Luft rasch Anilin abgeben [1]).

Secundäre und tertiäre Aniline.

(122) Methylanilin, $C_6H_5N(CH_3)H$, entsteht, neben Dimethylanilin, durch Einwirkung von Methyljodid, Methylbromid oder Methylchlorid auf Anilin [2]), sowie, wenn man letzteres mit Methylnitrat [3]) oder sein salzsaures oder jodwasserstoffsaures Salz mit Methylalkohol erhitzt [4]):

$$C_6H_5.NH_2.HCl + CH_3.OH = C_6H_5.N(CH_3)H.HCl + H_2O$$
$$C_6H_5.NH_2.HCl + 2CH_3.OH = C_6H_5.N(CH_3)_2HCl + 2H_2O.$$

In allen Fällen bildet sich vorzugsweise Dimethylanilin, weshalb gewöhnlich ein Theil des Anilins unangegriffen bleibt. Um die drei Basen zu trennen, setzt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, so lange sich noch schwefelsaures Anilin ausscheidet, von dem man schwefelsaure Lösung und die freien Basen durch Leinwand abpresst, Natronlauge zusetzt und das ausgeschiedene und getrocknete Gemisch mit Acetylchlorid behandelt, bis keine Erwärmung mehr stattfindet, worauf man in heisses Wasser giesst. Beim Erkalten krystallisirt Methylacetanilid, $C_6H_5.N(CH_3)C_2H_3O$, in langen, prachtvollen Nadeln aus, und salzsaures Dimethylanilin bleibt in Lösung. Ersteres wird dann durch Kochen mit Salzsäure zersetzt (Hofmann). Man kann auch die nicht zu concentrirte Lösung der drei Basen unter guter Kühlung mit Natriumnitrit versetzen, wobei Diazobenzolchlorid und salzsaures Nitrosodimethylamin in Lösung bleiben und Nitrosomethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)NO$, sich als Oel ausscheidet, das man mit Aether auszieht und durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in Methylanilin überführt [5]). Letzteres wird auch rein erhalten durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumacetanilid, $C_6H_5N(C_2H_3O)Na$ (§. 126), und Zersetzen der erhaltenen Verbindung mit Aetzkali [6]).

Methylanilin ist eine dem Anilin ähnliche Flüssigkeit, welche bei 192° siedet und mit Chlorkalklösung keine Färbung giebt.

Nitrosomethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)NO$, ist ein hellgelbes, aromatisch riechendes Oel, das mit Wasserdampf flüchtig ist [7]).

(123) Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$, erhält man leicht rein, wenn man Trimethylphenylammoniumjodid im Salzsäurestrom erhitzt [8]),

1) Hepp, Ann. Chem. Pharm. **215**, 356. 2) Hofmann, ibid. **74**, 150; Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 588; 591. 3) Bardy, Dingler's polyt. Journ. **234**, 233. 4) Poisrier u. Chappot, Bull. soc. chim. 2 (6), 502; Reinhardt u. Staedel, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 29. 5) Nölting u. Boasson, ibid. **10**, 795. 6) Hepp, ibid. 327. 7) Fischer, Liebig's Ann. **190**, 151. 8) Merril, Journ. prakt. Chem. (2) **17**, 286.

sowie auch bei der trocknen Destillation dessen Hydroxids. Mit Trinitrobenzol bildet es die Verbindung $C_6H_5N(CH_3)_2 . C_6H_3(NO_2)_3$, die in schönen, glänzenden, dunkelvioletten Nadeln krystallisirt (Hepp). Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 192° siedet und bei 0·5° erstarrt.

Man gewinnt es im Grossen und benutzt es zur Darstellung von Anilinfarben; das dazu verwandte Material ist aber, wie schon erwähnt, keine reine Verbindung, sondern enthält mehr oder weniger Methylanilin oder auch Anilin. Man gewann es zuerst aus Methyljodid, welches in der Farbenindustrie noch andere Verwendung fand, wodurch der Preis

Fig. 12.

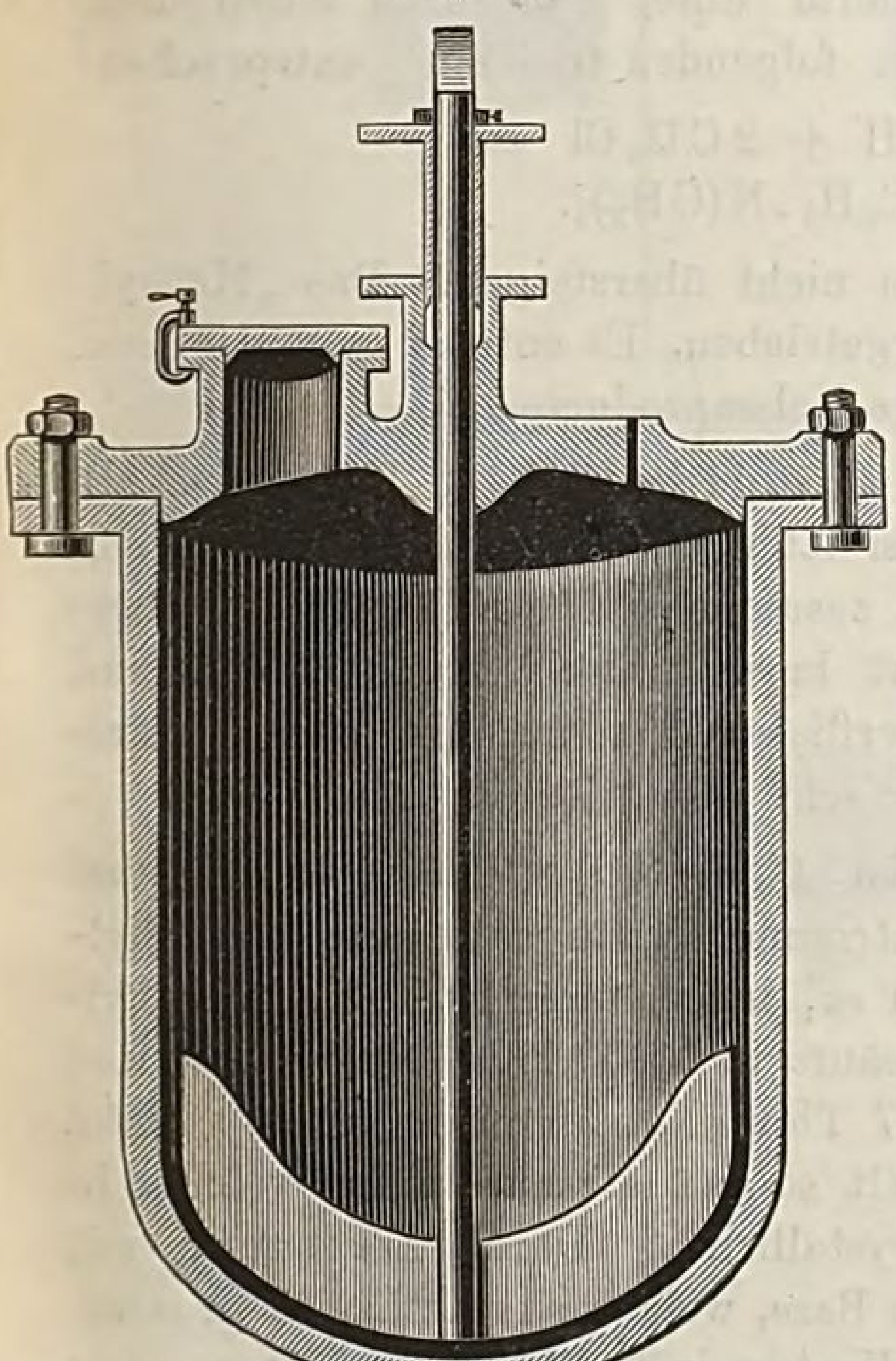
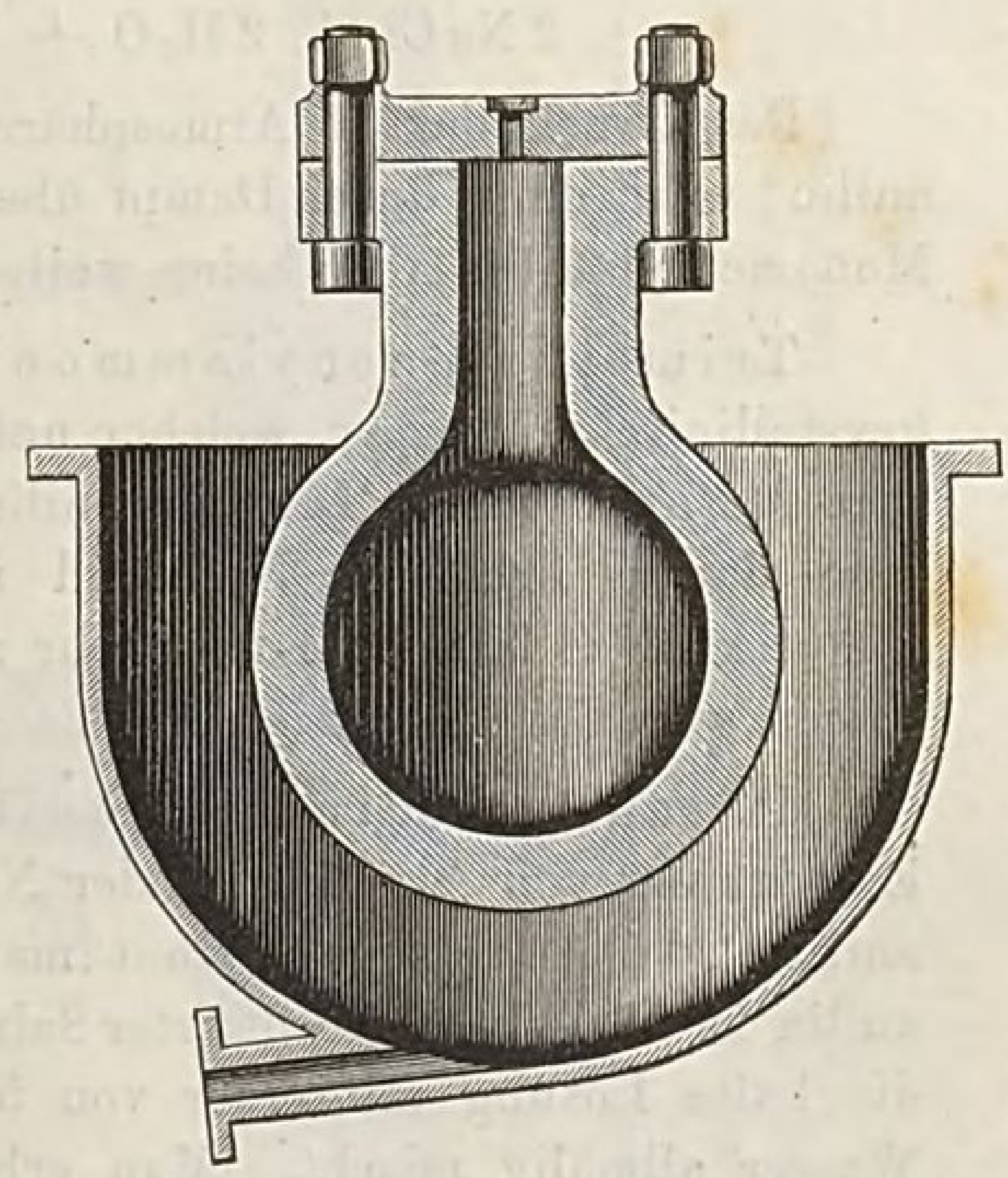


Fig. 13.



des Jods sehr gesteigert wurde, weshalb man sich nach Substitution umsah und zunächst Methylnitrat anwandte. Da aber durch Anwendung dieses sehr explosiven Körpers verschiedene Unglücksfälle herbeigeführt wurden, so stellte man das technische „Methylanilin" aus salzsaurem Anilin und Holzgeist dar, welche Methode man noch jetzt benutzt. Man erhitzt das Gemisch einige Stunden in Druckkesseln oder Autoklaven (Fig. 12 und Fig. 13) auf 250° bis 280° und wendet auf 100 Thle. salzsaures Anilin 50 bis 80 Thle. Methylalkohol an, oder auch ein Gemisch von 40 Thln. salzsaurem Anilin, 30 Thln. Anilin und 45 Thln. Methylalkohol. Der Letztere muss rein sein und namentlich kein Aceton enthalten, da dies nicht nur die Ausbeute an Dimethylanilin vermindert,

sondern auch das so erhaltene weniger tauglich zur Darstellung von Methylviolett macht[1]).

Das Product enthält ausser Methylanilin und Dimethylanilin noch andere, höher siedende Basen, wie Dimethyltoluidin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$, Dimethylxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2$ etc., welche durch Eintritt von Methyl in den Benzolrest entstehen[2]). Der zwischen 198° bis 205° siedende Antheil bildet das technische Methylanilin.

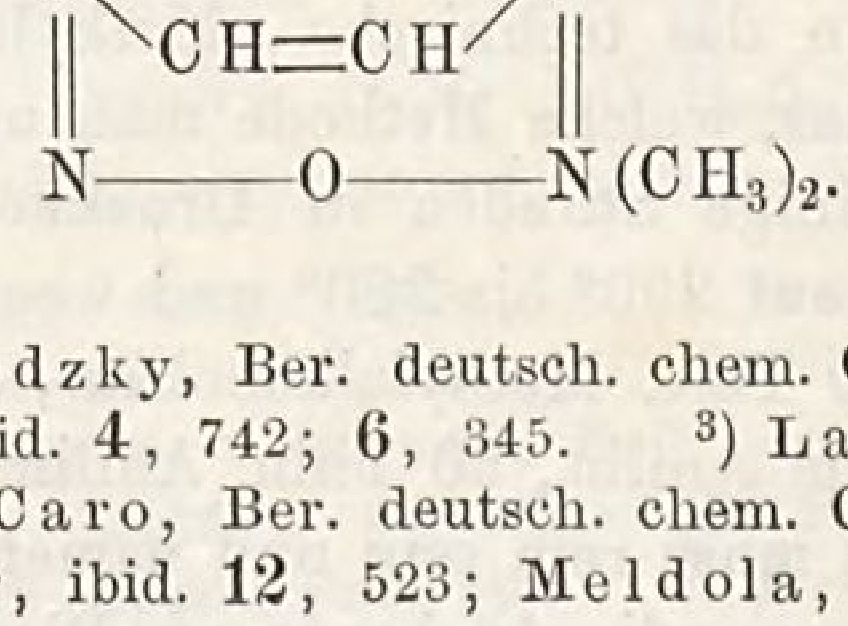
Seitdem Methylchlorid im Grossen dargestellt wird, benutzt man es ebenfalls zur Gewinnung des „Methylanilins“, und bringt in einen Druckkessel ein Gemisch von Natronlauge oder Kalkmilch und Anilin, erhitzt auf 100° und lässt dann Methylchlorid unter Umrühren einströmen, Fig. 14, so dass die Materialien der folgenden Gleichung entsprechen:

$$C_6H_5.NH_2 + 2NaOH + 2CH_3Cl =$$
$$2NaCl + 2H_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2.$$

Der Druck darf 6 Atmosphären nicht übersteigen. Das „Methylanilin“ wird dann durch Dampf übergetrieben. Es enthält gegen 5 Proc. Monomethylanilin, aber keine weitere Nebenproducte.

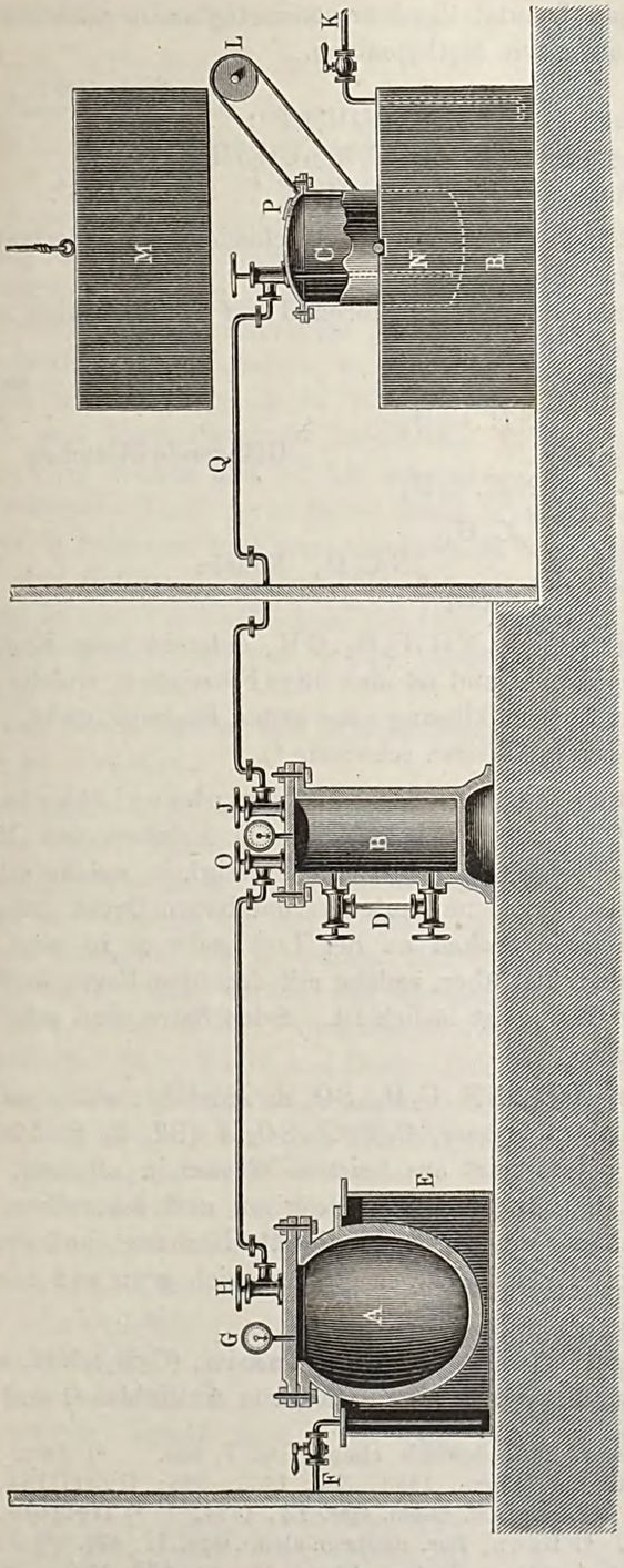
Trimethylphenylammoniumjodid, $(CH_3)_3C_6H_5NJ$, ist ein krystallinischer Körper, welcher unter lebhafter Reaction entsteht, wenn man Methyljodid mit Dimethylanilin zusammenbringt. Das durch Silberoxid daraus erhaltene Hydroxid ist krystallinisch, stark ätzend und schmeckt sehr bitter. Es ist sehr zerfliesslich; seine Salze aber krystallisiren gut; das Pikrat ist in Wasser sehr wenig löslich[3]).

Paranitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$, entsteht bei Einwirkung von Amylnitrit oder Natriumnitrit auf salzsaures Dimethylanilin[4]). Im Grossen gewinnt man es, indem man 10 Thle. Dimethylanilin in 50 Thln. concentrirter Salzsäure und 200 Thln. Wasser löst und die kalte Lösung mit einer von 5·7 Thln. Natriumnitrit in 200 Thln. Wasser allmälig mischt. Man erhält so das salzsaure Salz, welches in kleinen, schwefelgelben Nadeln krystallisirt. Durch Zersetzung mit Kaliumcarbonat erhält man die freie Base, welche aus Aether in grossen, grünen Blättern krystallisirt. Beim Kochen in Kalilauge zerfällt es glatt in Dimethylamin und Nitrosophenol oder Chinonoxim, $C_6H_4O(NOH)$ (§. 104). Es hat daher wohl folgende Constitution:



[1]) Krämer u. Grodzky, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1006. [2]) Hofmann u. Martius, ibid. **4**, 742; **6**, 345. [3]) Lauth, Bull. Soc. chim. **7**, 448. [4]) Baeyer u. Caro, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 963; Schraube, ibid. **8**, 616; Wurster, ibid. **12**, 523; Meldola, Journ. chem. Soc. 1881, **1**, 37.

Fig. 14.



Apparat zur Methylirung mit Methylchlorid.

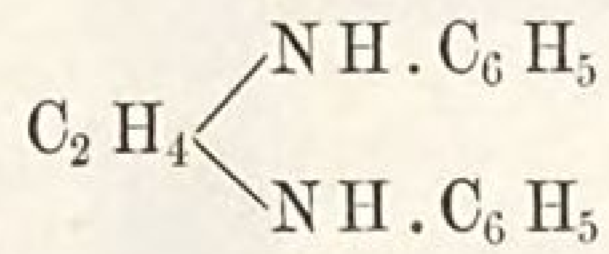
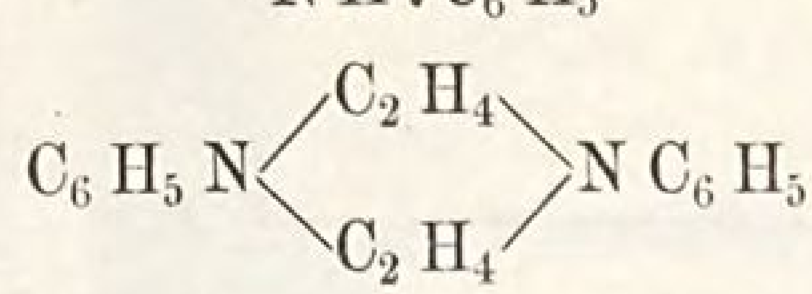
A Autoklav zur Bereitung von Methylchlorid mit Manometer *G* und Hahn *H*; er befindet sich in einem Kasten *E*, in welchen zur Heizung durch *F* Dampf einströmt. — *B* Recipient, in dem das Methylchlorid sich durch eigenen Druck verdichtet, mit Manometer, Standzeigerohr *D* und Hähnen *O* und *J*. — *C* Autoklav, in dem die Methylirung vorgenommen wird; er befindet sich in einem von *K* durch Dampf geheizten Wasserbade *R*. — *QN* Einleitungsrohr. — *P* Verschlussschraube, um den Druck abzulassen. — *L* Transmission für Bewegung des Rührers. — *M* Deckel, um den Autoklav während der Operation zu bedecken.

Obige Zersetzung eignet sich vorzüglich zur Darstellung von reinem Dimethylanilin [1]; man benutzt das Nitrosodimethylanilin auch zur Darstellung von Farbstoffen, wie Methylenblau.

		Siedepunkt
Aethylanilin,	$C_6H_5N(C_2H_5)H$. . .	204°
Aethylmethylanilin,	$C_6H_5N(C_2H_5)(CH_3)H$.	201°
Diäthylanilin,	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$. . .	213·5°.

Ausser diesen hat Hofmann noch verschiedene Anilinderivate mit anderen Alkoholradicalen dargestellt [2].

Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin erhielt er folgende Verbindungen [3]:

			Schmelzpunkt
Aethylenanilin		Glänzende Blättchen	63°
Diäthylenanilin		Nadeln	157°.

Oxäthylanilin, $C_6H_5.NH.C_2H_4.OH$, entsteht beim Erwärmen von Anilin mit Aethylenoxid und ist eine ölige Flüssigkeit, welche gegen 280° siedet und mit Chlorkalklösung eine grüne Färbung giebt. Seine leicht löslichen Salze krystallisiren schwierig [4].

Oxäthylmethylanilin oder Methylphenyläthylalkin, $C_6H_5N(CH_3)C_2H_4.OH$, entsteht beim längeren Erhitzen von Methylanilin und Aethylenchlorhydrat. Es ist eine Flüssigkeit, welche schwach, dem Anilin ähnlich riecht, und nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt. Beim längeren Stehen an der Luft geht es in eine schön blaue, syrupdicke Flüssigkeit über, welche mit derselben Farbe in Wasser und noch leichter in Weingeist löslich ist. Seine Salze sind sehr leicht löslich und zerfliesslich [5].

Phenyltaurin, $C_6H_5.NH.C_2H_4.SO_3H$, entsteht, wenn man das Anilinsalz der Chlorisäthionsäure, $C_2H_4Cl.SO_3H$ (Bd. 3, §. 526) mit Anilin erhitzt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, seideglänzenden dünnen Blättern, die sauer reagiren und schmecken. Mit Chlorkalklösung giebt es eine intensiv violette Färbung, und erwärmt man seine Lösung mit Eisenchlorid, so färbt sie sich grün und dann allmälig indigoblau [6].

(124) Phenylanilin oder Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, erhielt Hofmann zuerst durch trockne Destillation von Anilinblau [7] und dann

[1] Baeyer u. Caro, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 963. [2] Ann. Chem. Pharm. **74**. [3] Jahresber. Chem. 1858, 352; 1859, 388; Gretillat, ibid. 1873, 698; Morley, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1794. [4] Demole, Ann. Chem. Pharm. **173**, 126. [5] Laun, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 675. [6] James, Journ. Chem. Soc. 1885, **1**, 367. [7] Ann. Chem. Pharm. **132**, 160.

auch von Rosanilin und verwandten Körpern. Einfacher erhält man es durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin[1]):

$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH_2.ClH = (C_6H_5)_2NH.ClH + NH_3.$$

Man stellt es auf diese Weise im Grossen dar und erhitzt 6 Thle. Anilin und 7 Thle. chlorwasserstoffsaures Anilin unter einem Druck von 4 bis 5 Atmosphären während 24 Stunden auf etwa 250°. Von Zeit zu Zeit muss man das gebildete Ammoniak herauslassen, um eine Rückbildung des Diphenylamins in Anilin zu verhindern. Das Product wird mit warmer Salzsäure behandelt und dann eine grössere Menge Wasser hinzugesetzt, wobei salzsaures Anilin in Lösung geht und freies Diphenylamin sich ausscheidet, welches durch Destillation gereinigt wird.

Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in monoklinen Blättchen, welche angenehm, blumenartig riechen und bei 54° schmelzen. Es siedet bei 310° und ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden. Löst man es in Salzsäure und setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, so entsteht eine tiefblaue Färbung; dieselbe tritt auch ein, wenn man seine Lösung in reiner Schwefelsäure mit salpetriger Säure haltiger Schwefelsäure mischt, weshalb man es zum Nachweis von salpetriger Säure benutzt[2]).

Von seinen zahlreichen Substitutionsproducten ist hier nur das folgende zu erwähnen:

Hexnitrodiphenylamin oder Dipikrylamin, $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin und Methyldiphenylamin[3]). Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich etwas leichter in Weingeist und krystallisirt aus heissem Eisessig in hellgelben Prismen, welche bei 238° schmelzen. Der Wasserstoff der Imidogruppe kann durch Metalle ersetzt werden; das Ammoniumsalz, $C_{12}H_4(NO_2)_6N(NH_4)$ findet sich im Handel unter dem Namen Aurantia; es bildet rothbraune Krystalle und färbt Wolle und Seide schön orange. Die damit gefärbten Stoffe üben jedoch bei einzelnen Individuen auf die Haut einen starken Reiz aus und erzeugen Exantheme, während bei anderen selbst concentrirte Lösungen keine Wirkung zeigen. Martius konnte die giftigen Eigenschaften des Farbstoffs nie beobachten und ist der Meinung, dass sie von einer Verunreinigung herrühren[4]).

Methyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2NCH_3$, entsteht, wenn man Diphenylamin und Methyljodid erhitzt, sowie durch die Einwirkung von Diphenylamin auf Holzgeist bei 250° bis 300°[5]). Im Grossen gewinnt man es, indem man ein Gemisch von 100 Thln. Diphenylamin, 68 Thln. Salzsäure vom specif. Gew. 1·17, und 24 Thln. Methylalkohol etwa

[1]) De Laire, Girard u. Chapoteaut, Ann. Chem. Pharm. **140**, 344.
[2]) E. Kopp, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 284. [3]) Gnehm, ibid. **7**, 1399; **9**, 1245; Mertens, **11**, 845. [4]) Ibid. **9**, 1247. [5]) Bardy, ibid. **3**, 838.

10 Stunden unter 15 Atmosphären Druck auf 200° bis 250° erhitzt. Aus dem Product scheidet man durch Aetznatron die Basen ab, destillirt sie und schüttelt mit dem zweifachen Raumtheil concentrirter Salzsäure, wobei sich salzsaures Diphenylamin in fester Form abscheidet, während das Salz der Methylverbindung flüssig bleibt, und durch Behandlung mit viel Wasser zerlegt wird [1]).

Methyldiphenylamin ist eine Flüssigkeit, welche bei 282° siedet. Oxydationsmittel geben mit ihm verschiedene Farbenreactionen. So erhält man mit verdünnter Salpetersäure eine Lösung, welche der des Kaliumpermanganats ähnlich ist. Man benutzt es zur Darstellung blauer Farbstoffe.

Triphenylamin, $(C_6H_5)_3N$. Kalium löst sich unter Wasserstoffentwicklung in Anilin auf unter Bildung der Verbindungen $C_6H_5.NHK$ und $C_6H_5.NK_2$, was sich daraus ergiebt, dass man durch Einwirkung von Brombenzol ein Gemisch von Diphenylamin und Triphenylamin erhält. Geschmolzenes Diphenylamin löst ebenfalls Kalium auf und die so erhaltene Masse giebt mit Brombenzol Triphenylamin. Dasselbe krystallisirt aus Aether in prachtvollen, glasglänzenden, monoklinen Pyramiden, welche bei 127° schmelzen. Seine Lösung in Eisessig wird durch wenig Salpetersäure grün, durch Schwefelsäure violett und dann blau gefärbt [2]). Es verbindet sich nicht mit Säuren, auch nicht mit Pikrinsäure.

Paraoxydiphenylamin, $C_6H_5.NH.C_6H_4.OH$, erhält man durch zehnstündiges Erhitzen von Hydrochinon mit Anilin und Calciumchlorid auf 250°. Es ist kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser und Ligroïn löslich, leicht aber in Weingeist und Benzol, aus dem es in Blättchen krystallisirt, welche bei 70° schmelzen und zu einer grossblätterigen Masse erstarren; es siedet über 340° ohne Zersetzung, und da es zugleich ein Phenol und eine Amidobase ist, bildet es mit Basen sowohl als mit Säuren Verbindungen.

Erhitzt man es mit Methyljodid und Aetzkali, so entsteht der Methyläther des Methyloxydiphenylamins, $C_6H_5(NCH_3)C_6H_4.OCH_3$, eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die bei 313° siedet und nach Veilchen oder Geranien riecht.

Metaoxydiphenylamin wird der Paraverbindung analog aus Resorcin erhalten und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 81·5° schmelzen.

Beide Verbindungen werden beim Erhitzen mit Zinkstaub zu Diphenylamin reducirt, während beim weiteren Erhitzen mit Anilin, Calciumchlorid und Zinkchlorid, sie in Diphenyldiamidobenzole, $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$, übergehen, welche später beschrieben werden [3]).

[1]) Girard, Bull. Soc. chim. 23, 2. [2]) Merz u. Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1514. [3]) Calm, ibid. 16, 2786; Calm u. Philip, ibid. 17, 2431.

Anilide.

(125) Dieselben entstehen, indem Wasserstoff im Amid des Anilins durch Säureradicale ersetzt wird. Man erhält sie durch Einwirkung von Anilin auf die Ester, Anhydride und Chloride der Säuren. Ferner bilden sie sich beim Erhitzen von Anilinsalzen. Ist in Anilin mehr als ein Wasserstoffatom durch die Halogene oder Nitroxyle ersetzt und dadurch die basische Eigenschaft geschwächt oder ganz aufgehoben, so entsteht beim Erhitzen mit kräftigen Säuren, wie Essigsäure, kein Anilid, und selbst Essigsäureanhydrid wirkt oft nicht ein. Es gelingt aber fast stets ein Anilid durch Erhitzen mit dem Säurechlorid in einer zugeschmolzenen Röhre zu erhalten.

Wenn man Anilin mit einem Säurechlorid behandelt, so entsteht zugleich salzsaures Anilin, welches fest ist und daher leicht freies Anilin einschliesst und so die Wirkung des Chlorids hemmt. Es ist daher besser, namentlich für die Darstellung von Acetylderivaten, das Anilin oder substituirte Anilin in einem Molecül der Säure zu lösen und dann ein Molecül des Chlorids zuzusetzen.

Die Anilide werden durch Kochen mit Natronlauge in Säure und Anilin zerlegt. Bei höher substituirten Aniliden ist es oft besser, die Zerlegung durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak oder Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre zu bewerkstelligen. Am bequemsten ist aber, mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° zu erhitzen, wodurch fast alle Anilide leicht zerlegt werden. Man verdünnt dann mit Wasser, übersättigt mit Alkali und zieht das substituirte Anilin mit Aether oder Chloroform u. s. w. aus, oder erhält es durch Destillation.

Die Anilide sind meistens in kaltem Wasser wenig löslich, krystallisiren gut und sind wegen ihrer Indifferenz und Beständigkeit besonders geeignet zur Darstellung substituirter Aniline, welche sich durch directe Einwirkung der Halogene oder Salpetersäure nicht erhalten lassen, da diese auf Anilin zu heftig wirken. Allgemein wird Acetanilid zur Darstellung der Substitutionsproducte des Anilins angewandt [1]).

Formanilid, $C_6H_5.N(CHO)H$, erhielt Gerhardt neben Oxanilid, Anilin, Kohlendioxid und Wasser durch Erhitzen von normalem oxalsaurem Anilin [2]). Nach Hofmann ist das Hauptproduct Oxanilid, wendet man aber saures oxalsaures Anilin an und destillirt es rasch, so wird fast ausschliesslich Formanilid gebildet:

$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5.N(CHO)H + CO_2 + H_2O.$$

Hierbei bilden sich auch Nebenproducte in kleiner Menge [3]). Leicht erhält man reines Formanilid, wenn man Aethylformiat mit Anilin digerirt [4]).

[1]) Beilstein, org. Chem. 894. [2]) Ann. Chem. Pharm. 60, 310. [3]) Ibid. 142, 121. [4]) Hofmann, Jahresb. 1865, 410.

Formanilid ist ziemlich leicht in kaltem, etwas reichlicher in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in langen, flachen, vierseitigen Prismen, welche bei 46⁰ schmelzen.

Diphenylformamid, $(C_6H_5)_2N(CHO)$, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Diphenylaminblau, welches durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure erhalten wird, und es bildet sich auch aus Ameisensäure und Diphenylamin. Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Weingeist in prachtvollen, orthorhombischen Krystallen, welche bei 73⁰ bis 74⁰ schmelzen [1]).

Thioformanilid, $C_6H_5N(CHS)H$, entsteht durch directe Vereinigung von Schwefelwasserstoff mit Phenylcarbamin [2]), sowie durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Formanilid [3]). Es krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, weissen Nadeln, welche bei 137·5⁰ schmelzen und intensiv bitter schmecken.

(126) Acetanilid oder Phenylacetamid, $C_6H_5.N(C_2H_3O)H$, erhielt Gerhardt durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Anilin [4]). Um es darzustellen, kocht man Anilin mit Eisessig 1 bis 2 Tage lang und isolirt aus dem Product das Acetanilid durch fractionirte Destillation [5]). Zur weiteren Reinigung kann man es aus Benzol umkrystallisiren. In Aether und Weingeist ist es ziemlich leicht, in Wasser schwer löslich, und krystallisirt daraus in glänzenden, aus rhombischen Tafeln bestehenden Blättern. Es schmilzt bei 112⁰ und siedet bei 295⁰. Erhitzt man es mit Natriumäthylat in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 170⁰ bis 200⁰, so bildet sich Aethylanilin; unterwirft man aber das Gemisch der Destillation aus einer Retorte, so bilden sich Aethylalkohol und Natriumacetanilid [6]).

Natriumacetanilid, $C_6H_5.N(C_2H_3O)Na$, entsteht auch, wenn man Natrium zu einer Lösung von Acetanilid in Xylol fügt [7]); es ist ein krystallinisches Pulver oder eine strahlig krystallinische Masse.

Quecksilberacetanilid, $(C_6H_5.NC_2H_3O)_2Hg$, erhält man durch Erhitzen von Acetanilid mit Quecksilberoxid; es krystallisirt aus Weingeist in kleinen Nadeln [8]).

Salzsaures Acetanilid, $C_6H_5.NH(C_2H_3O)HCl$, bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Acetananilid in Aceton. Es bildet biegsame Nadeln, welche von Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt werden und sich an der Luft allmälig in ein Gemisch von salzsaurem Anilin und Essigsäure verwandeln [9]).

Wenn Acetanilid mit Zinkchlorid mehrere Stunden auf 250⁰ bis 260⁰

[1]) Girard u. Willm, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1195. [2]) Hofmann, ibid. **10**, 1095. [3]) Ibid. **11**, 338. [4]) Ann. Chem. Pharm. **87**, 164. [5]) Williams, ibid. **131**, 288. [6]) Seifert, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1355 u. 1358. [7]) Bunge, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7**, 122. [8]) Pfaff und Oppenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 624. [9]) Nölting u. Weingärtner, ibid. **18**, 1340.

erhitzt wird, so entsteht Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2 . ClH$, ein schön gelber Farbstoff, welcher eine prächtige, moosgrüne Fluorescenz zeigte, die auf Seide brillant hervortritt[1]). Dasselbe wird später näher beschrieben.

Diacetanilid, $C_6H_5 . N(C_2H_3O)_2$, entsteht beim Erhitzen von Eisessig mit Phenylsenföl auf 130° bis 140°:

$$C_6H_5 . NCS + 2 C_2H_3O . OH = C_6H_5N(C_2H_3O)_2 + H_2S + CO_2.$$

Es gleicht dem Acetanilid in seinen Eigenschaften und schmilzt bei 111°[2]).

Acetmethylanilid, $C_6H_5 . N(CH_3)C_2H_3O$, krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen, langen Nadeln, welche bei 99·5° schmelzen und bei 245° sieden[3]).

Diphenylacetamid, $(C_6H_5)_2N(C_2H_3O)$, krystallisirt aus Ligroïn in grossen, perlmutterglänzenden Tafeln, welche bei 99·5° schmelzen[4]).

Thioacetanilid, $CH_3 . CS . NH(C_6H_5)$, entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Phosphorpentasulfid. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in prachtvollen, gelblichen Nadeln, welche bei 75° schmelzen[5]), ist in Natronlauge löslich und bildet ein Natriumsalz, das in compacten Krystallen erhalten werden kann. Durch Einwirkung von Methyljodid erhält man daraus eine Verbindung, welche die Zusammensetzung des Methylthiacetanilids hat, aber von diesem, das durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Methylacetanilid erhalten wird, ganz verschieden ist, weshalb es Methylisothiacetanilid genannt wird. Von Salzsäure wird es unter Bildung von Methylthiacetat und Anilin zersetzt, woraus hervorgeht, dass das Methyl an Schwefel gebunden ist und bei der Bildung des Isothiacetanilids eine moleculare Umwandlung stattgefunden hat. Die Constitution der beiden isomeren Verbindungen ergiebt sich aus folgenden Formeln:

Methylthiacetanilid	Methylisothiacetanilid
$CH_3 . CS—N\begin{cases}CH_3\\C_6H_5\end{cases}$	$CH_3 . C\begin{cases}SCH_3\\NC_6H_5\end{cases}$

Methylthiacetanilid, $CH_3 . CS . N(CH_3)C_6H_5$, krystallisirt aus Chloroform in monoklinen Tafeln, welche bei 58° bis 59° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien und siedet unter geringer Zersetzung bei 290°[6]).

Methylisothiacetanilid, $CH_3 . C(SCH_3)NC_6H_5$, erhält man leicht durch Einwirkung von Methyljodid auf eine alkalische Lösung von Thiacetanilid[7]). Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 244° bis 245°

[1]) Fischer u. Rudolph, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 1500. [2]) Hofmann, ibid. **3**, 770. [3]) Hofmann, ibid. **10**, 599. [4]) Merz u. Weith, ibid. **6**, 1511. [5]) Hofmann, ibid. **11**, 338. [6]) Wallach, ibid. **13**, 528. [7]) Wallach, ibid. **11**, 1595.

siedet [1]). Erhitzt man es mit Methyljodid auf 100°, so entsteht eine Krystallmasse, welche durch Wasser unter Bildung von Methylthiacetat und jodwasserstoffsaurem Methylanilin zersetzt wird, wobei wahrscheinlich folgende Reactionen stattfinden [2]):

$$1)\quad CH_3.C\begin{cases}SCH_3\\ NC_6H_5\end{cases} + CH_3J = CH_3.C\begin{cases}SCH_3\\ J\\ N\begin{cases}CH_3\\ C_6H_5\end{cases}\end{cases}$$

$$2)\quad CH_3.C\begin{cases}SCH_3\\ J\\ N(CH_3)C_6H_5\end{cases} + H_2O$$

$$= CH_3.CO.SCH_3 + NH(CH_3)C_6H_5, HJ.$$

Aethylisothiacetanilid, $CH_3.C(SC_2H_5)NC_6H_5$, bildet sich, wenn man die alkoholischen Lösungen von Natriumäthylat und Thioacetanilid vermischt (Wallach). Es ist eine Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und bei 255° bis 257° siedet (Wallach und Bleibtreu). Leitet man Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung, so scheidet sich eine weisse Salzmasse aus, welche in Wasser sehr löslich ist und mit Platinchlorid das schwer lösliche, krystallinische Doppelsalz, $(C_{10}H_{13}NS, HCl)_2PtCl_4$, bildet.

Wallach und Bleibtreu haben noch verschiedene andere Isothiacetanilide dargestellt.

(127) Glykolylanilid, $C_6H_5.NH(CO.CH_2.OH)$, entsteht beim Erhitzen von Glykolid mit Anilin auf 130°. Es ist ziemlich leicht in kaltem und sehr leicht in heissem Wasser löslich, aus dem es in langen, prismatischen Nadeln krystallisirt, welche bei 108° schmelzen [3]).

Phenylglykokoll oder Phenylamidoessigsäure, $(C_6H_5)NH.CH_2.CO_2H$, ist isomer mit der vorhergehenden Verbindung. Man erhält sie durch Erhitzen von Chloressigsäure mit Anilin und Wasser; in letzterem ist sie ziemlich löslich. Sie bildet undeutliche Krystalle, schmilzt bei 126° bis 127° und löst weder frisch gefälltes Quecksilberoxyd, noch Silberoxid auf, dagegen aber Kupferhydroxid und bildet ein Salz, das in dunkelgrünen Blättchen krystallisirt. Sonst verhält sie sich der Amidoessigsäure sehr ähnlich [4]).

Man kennt verschiedene Homologe der Phenylamidoessigsäure.

Phenylbetaïn. Das Chlorid desselben entsteht durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Chloressigsäure:

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>N-C_6H_5 + CH_2Cl.CO_2H = \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>N\begin{cases}Cl\\ C_6H_5\\ CH_2.CO_2H\end{cases}$$

[1]) Wallach u. Bleibtreu, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1061. [2]) Wallach, ibid. **13**, 529. [3]) Norton u. Tscherniak, Bull. Soc. chim. **30**, 104. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 2046.

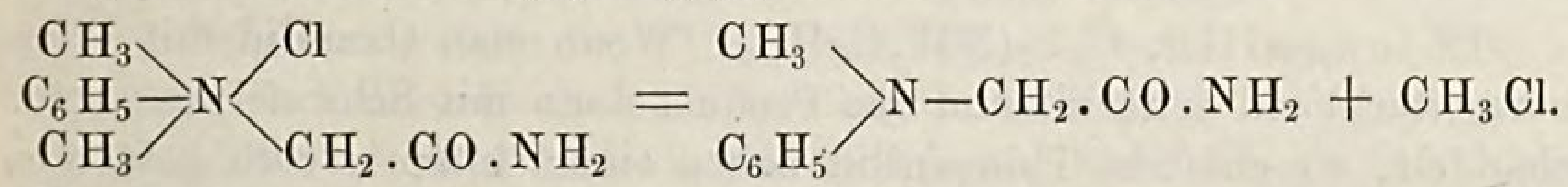
Aus seiner concentrirten, wässerigen Lösung wird es durch Aether in langen, weissen Nadeln abgeschieden. Seinen Aethylester erhält man in ähnlicher Weise aus Aethylchloracetat. Beide Verbindungen geben mit feuchten Silberoxid die entsprechenden, stark alkalischen und zerfliesslichen Hydroxide [1].

Wird der Aethylester längere Zeit auf 130° erhitzt und der Rückstand mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so entsteht salzsaures Phenylmethylglykocoll:

$$C_6H_5N(CH_3)_2Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5$$
$$= C_6H_5N(CH_3)CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3Cl$$
$$C_6H_5N(CH_3)CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2ClH$$
$$= C_6H_5N(CH_3)CH_2.CO_2H, ClH + C_2H_5Cl$$

dasselbe krystallisirt in Prismen, welche leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich sind und beim längern Erhitzen mit Wasser in Kohlendioxid und salzsaures Dimethylanilin zerfallen.

Phenylbetaïnamid. Das Chlorid desselben entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chloracetamid und Dimethylanilin. Es bildet farblose Krystalle, welche beim Erhitzen auf 110° bis 120° in Methylchlorid und Methylphenylglykolamid zerfallen:



Methylphenylglykolamid entsteht auch, wenn man Methylanilin mit Chloracetamid erhitzt. Es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in atlasglänzenden Blättchen oder Prismen, welche bei 163° schmelzen [2].

Phenylimidosäuren entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Ketonsäuren, indem der Ketonsauerstoff durch die zweiwerthige Gruppe, C_6H_5N, ersetzt wird.

Anilpyrotraubensäure oder Phenyl-α-Imidopropionsäure, $CH_3.C(NC_6H_5)CO_2H$, erhält man, wenn man Pyrotraubensäure mit Anilin in ätherischer Lösung unter Abkühlung zusammenbringt [3]. Sie bildet kleine Krystalle, welche unter Entwickelung von Kohlendioxid bei 122° schmelzen. Kocht man sie mit Wasser, so entstehen Kohlendioxid, Anilin und Aniluvitonsäure, $C_{11}H_9NO_2$ [4], welche später beschrieben wird.

Anilacetessigsäure oder Phenyl-β-Imidobuttersäure, $CH_3.C(C_6H_5N)CH_2.CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Acetessigester auf 150° bis 160°:

[1]) Zimmermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 2206. [2]) Silberstein, ibid. **17**, 2660. [3]) Böttinger, Ann. Chem. Pharm. **188**, 336. [4]) Ibid. **191**, 321.

$$C_6H_5.NH_2 + CO\begin{cases}CH_3\\CH_2.CO_2.C_2H_5\end{cases} = C_6H_5N{=}C\begin{cases}CH_3\\CH_2.CO_2.C_2H_5\end{cases}$$

$$+ H_2O = C_6H_5N{=}C\begin{cases}CH_3\\CH_2.CO_2H\end{cases} + HO.C_2H_5.$$

Sie bildet in Wasser ziemlich, in Weingeist und Benzol sehr leicht lösliche Krystalle, wird von Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt und verbindet sich mit Säuren und mit Basen[1]).

Oxanilid, $C_2O_2(NH.C_6H_5)_2$, entsteht durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin auf 160° bis 180°, bis sich kein Gas mehr entwickelt; das nebenbei gebildete Formanilid kann man durch Waschen mit kaltem Weingeist entfernen[2]). Es bildet sich auch, wenn man Cyananilin (§. 130) mit verdünnter Salzsäure eindampft[3]).

Oxanilid ist unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Weingeist, wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol, aus dem es in weissen, perlglänzenden Schuppen krystallisirt, welche bei 245° schmelzen und beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarren. Es siedet bei 320°, sublimirt aber schon bei niederer Temperatur in irisidirenden Blättchen; sein Dampf riecht scharf, dem der Benzoësäure ähnlich.

Thioxanilid, $C_2S_2(NH.C_6H_5)_2$. Wenn man Oxanilid mit Phosphorpentachlorid erwärmt und das Product dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht Thioxanilid neben einem intensiv roth gefärbten Körper, welchen man entfernt, indem man das Product in Natronlauge löst und Kohlendioxid einleitet, wobei das geschwefelte Anilid sich in wunderschönen, dem Mussivgold ähnlichen Blättern ausscheidet, welche bei 133° schmelzen[4]).

Oxanilsäure, $NH(C_6H_5)C_2O_2.OH$, entsteht, wenn man Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure 10 Minuten lang stark erhitzt[5]). Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Kalk gekocht, das Filtrat nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt[6]), und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält sie so in atlasglänzenden Nadeln mit einem Molecül Wasser; aus Benzol krystallisirt sie in langen, feinen, stark glänzenden Nadeln, welche bei 150° schmelzen[7]). Sie bildet krystallisirbare Salze.

Aethyloxanilat, $NH(C_6H_5)C_2O_2.OC_2H_5$, entsteht beim längeren Erhitzen von Aethyloxalat mit Anilin. Es krystallisirt aus Alkohol in Tafeln oder Prismen, welche bei 66° bis 67° schmelzen. Setzt man

[1]) Knorr, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 540. [2]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **60**, 308. [3]) Hofmann, ibid. **73**, 180. [4]) Wallach u. Pirath, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1063; Wallach, ibid. **13**, 527. [5]) Gerhardt u. Laurent, Ann. Chem. Pharm. **68**, 15. [6]) Claus, Zeitschr. Chem. 1868, 158. [7]) Klinger, Ann. Chem. Pharm. **184**, 265.

Ammoniak zu ihrer weingeistigen Lösung, so fällt Phenyloxamid, $(C_6H_5)HN.C_2O_2.NH_2$, aus (Klinger), welches auch neben Oxanilid bei der Einwirkung von Salzsäure auf Cyananilin entsteht. Es scheidet sich aus seiner heissen Lösung in Weingeist oder Wasser in schneeweissen, haarartigen, seideglänzenden Flocken ab, welche bei 224° schmelzen und leicht sublimiren; „das Sublimat ist leicht und beweglich wie gefällte Kieselsäure“ (Hofmann).

Malonanilsäure, $NH(C_6H_5)CO.CH_2.CO_2H$. Erhitzt man gleiche Molecüle Malonamid und Anilin auf 200° bis 220°, so entsteht Phenylmalonamid, $NH(C_6H_5)CO.CH_2.CO.NH_2$, das aus heissem Wasser in feinen verfilzten Nadeln krystallisirt, welche bei 163° schmelzen und beim Kochen mit Kalkmilch das Calciumsalz der Malonanilsäure liefern [1]); dieselbe bildet sich auch beim Erhitzen von Malonsäure mit Anilin [2]) und durch folgende merkwürdige Reaction. Leitet man Kohlendioxid zu Natriummacetanilid, so entsteht Natriumacetylphenylcarbonat, ein krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen auf 130° bis 140° eine moleculare Umlagerung erleidet:

$$N\left<\begin{array}{l}C_6H_5\\ CO.ONa\\ CO.CH_3\end{array}\right. = N\left<\begin{array}{l}C_6H_5\\ CO.CH_2.CO.ONa.\\ H\end{array}\right.$$

Malonanilsäure krystallisirt aus warmen Wasser in glänzenden, schiefen Prismen, welche bei 132° schmelzen und beim längern Erhitzen vollständig in Kohlendioxid und Acetanilid zerfallen [3]).

Man kennt auch Anilide der Homologen der Malonsäure, der Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w.

Phenylamidine.

(128) Als Amidine bezeichnet Wallach [4]) eine Reihe von Basen, welche sich von den Säureamiden dadurch ableiten, dass ein Sauerstoffatom durch die Gruppe NR ersetzt wird, worin R ein einwerthiges Radical oder auch Wasserstoff bedeutet. Das einfachste Amidin ist das schon früher bei Acetamid beschriebene Acetdiamin, $CH_3.C\left<\begin{array}{l}NH_2\\ NH\end{array}\right.$.

Die phenylirten Amidine entstehen, wenn man ein Gemisch von Anilin und einem Anilid mit Phosphortrichlorid behandelt, welches wasserentziehend wirkt [5]); aus Acetanilid erhält man Aethenyldiphenylamidin:

$$CH_3.\underset{\underset{O}{\|}}{C}.NH.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5 = CH_3.\underset{\underset{N.C_6H_5}{\|}}{C}.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

1) Freund, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 133. 2) Rügheimer, ibid. 17, 235. 3) Seifert, ibid. 18, 1358. 4) Wallach, ibid. 8, 1575. 5) Hofmann, Zeitschr. Chem. 1866, 161.

Dieselbe Verbindung erhielt Lippmann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetanilid[1]). Nach Wallach und Hoffmann[2]) finden dabei folgende Reactionen statt:

1) $CH_3.CO.NH.C_6H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + POCl_3$

2) $CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5 = CH_3.C(NC_6H_5)NH.C_6H_5 + 2HCl.$

Die phenylirten Amidine sind einsäurige Basen, welche kaum in Wasser löslich sind, aber, wenn man sie mit verdünntem Weingeist kocht, es aufnehmen, wobei sie in Anilin und ein Anilid zerfallen.

Erhitzt man die Amidine, welche die Gruppe NH enthalten, mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht ein Thioanilid und Thiocyansäure, die sich mit einem Theil des Amidins verbindet (Bernthsen):

$$CH_3.C(NH)NH.C_6H_5 + CS_2 = CH_3.CS.NH.C_6H_5 + CNSH.$$

Methenyldiphenylamidin, $CH(NC_6H_5)NH.C_6H_5$, wurde zuerst von Hofmann durch Erhitzen von Chloroform mit Anilin auf 180^0 bis 190^0 erhalten und Formyldiphenyldiamin genannt[3]). Statt Chloroform kann man auch Aethylorthoformiat anwenden[4]). Ferner erhält man es, wenn man Ameisensäure mit Anilin kocht oder letzteres mit Phenylcarbamin erhitzt[5]):

$$CN.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5 = HC\begin{cases} NC_6H_5 \\ N(C_6H_5)H \end{cases}.$$

Es krystallisirt aus heissem Weingeist oder Benzol in langen Nadeln, welche bei 135^0 bis 136^0 schmelzen und bei höherer Temperatur sich unter theilweiser Zersetzung verflüchtigen. Erhitzt man es im Schwefelwasserstoffstrome auf 140^0 bis 150^0, so zerfällt es in Anilin und Thioformanilid[6]).

Aethenylphenylamidin, $CH_3.C(NH)NH.C_6H_5$, bildet sich durch Erhitzen von salzsaurem Anilin und Acetonitril auf 170^0. Es ist eine ölige, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt[7]).

Aethenyldiphenylamidin, $CH_3.C(NC_6H_5)NH.C_6H_5$. Die Bildung dieser Verbindung ist schon oben erwähnt worden. Sie entsteht auch, wenn man salzsaures Acetanilid (§. 126) auf 250^0 oder salzsaures Anilin mit Acetonitril auf 230^0 bis 240^0 erhitzt (Bernthsen), sowie durch Einwirkung von Anilin auf die Isothiacetanilide[8]):

$$CH_3.C\begin{cases} SC_2H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases} + NH_2.C_6H_5 = CH_3.C\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases} + HS.C_2H_5.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 541. [2]) Ibid. **8**, 1567. [3]) Jahresber. 1858, 354. [4]) Wichelhaus, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 116. [5]) Weith, ibid. **9**, 454. [6]) Bernthsen, Liebig's Ann. **192**, 35. [7]) Ibid. **184**, 358. [8]) Wallach u. Bleibtreu, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1063.

Um sie darzustellen, versetzt man ein abgekühltes Gemisch von einem Theil Essigsäure und drei Theilen Anilin allmälig mit zwei Theilen Phosphortrichlorid und erhitzt dann einige Stunden lang auf 160°. Die gebildete harzige Masse wird in siedendem Wasser gelöst, das erkaltete Filtrat mit Natronlauge gefällt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt [1]).

Es bildet kleine Nadeln, die bei 131° bis 132° schmelzen [2]) und neutral reagiren. Das salzsaure Salz, $C_{14}H_{14}N_2 . HCl$, krystallisirt in kleinen Tafeln. Charakteristisch ist das Nitrat, $C_{14}H_{14}N_2 . HNO_3$, welches zuerst eine ölige Flüssigkeit bildet, die bald krystallinisch erstarrt.

Aethenylisodiphenylamidin, $CH_3 . C(NH)N(C_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen von Diphenylamin und Acetonitril auf 140° bis 150°. Es bildet monokline Krystalle, welche bei 62° bis 63° schmelzen, und ist eine starke Base [3]).

Isopentenyldiphenylamidin, $(CH_3)_2C_2H_3 . C(NC_6H_5)NH . C_6H_5$, ist ein krystallinischer Körper, welcher bei 111° schmilzt, und den Hofmann aus Valeriansäure erhielt.

Cyanverbindungen des Benzols.

(129) Phenylcarbamin oder Cyanbenzol, $C_6H_5 . NC$. Wenn man eine möglichst concentrirte, alkoholische Kalilösung mit Anilin mischt und dann langsam Chloroform einfliessen lässt, so tritt eine stürmische Reaction ein, und es bildet sich das Carbamin, welches auch Isocyanphenyl genannt wird. Bei der Destillation geht es zusammen mit Anilin über, welches man von ersterem mittelst Oxalsäure trennt, dann das braune Oel über Aetzkali trocknet und rectificirt.

Phenylcarbamin ist eine bewegliche, im durchfallenden Lichte grünlich gefärbte, im auffallenden Lichte tiefblau erscheinende Flüssigkeit, welche den durchdringenden, unangenehmen Geruch der Carbamine besitzt und deren Dampf auf der Zunge einen eigenthümlichen, bitteren Geschmack und im Schlunde ein erstickendes Gefühl erzeugt. Destillirt man es, so siedet ein Theil constant bei 167°; dann steigt das Thermometer rasch auf 230° und es geht nun in eine geruchlose Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu einer prachtvollen Krystallmasse erstarrt [4]).

Erhitzt man Phenylcarbamin auf 200° bis 220°, so entsteht ebenfalls ein krystallinischer, mit dem vorhergehenden wohl identischer Kör-

[1]) Hofmann, Jahresber. 1865, 414. [2]) Biedermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 540. [3]) Bernthsen, Liebig's Ann. 192, 25. [4]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 144, 117.

per, während ein anderer Theil des Carbamins in das isomere Benzonitril, C_6H_5CN, übergeht[1]). Wässerige Mineralsäuren zersetzen das Carbamin leicht unter Bildung von Anilin und Ameisensäure; als Zwischenproduct tritt dabei Formanilid auf. Mit Schwefelwasserstoff verbindet es sich zu Thioformanilid.

Phenylisocyanat oder Phenylcarbimid, $CO.N.C_6H_5$. Diese Verbindung, welche früher Anilocyansäure oder Carbanil genannt wurde, erhielt Hofmann durch Destillation von Diphenylharnstoff mit Phosphorpentoxid; er fand dann, dass man statt des ersteren besser Phenylurethan anwendet[2]):

$$CO\begin{cases}N(C_6H_5)H\\OC_2H_5\end{cases} = CO.NC_6H_5 + HO.C_2H_5.$$

Noch einfacher gewinnt man es durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Diphenylharnstoff oder salzsaures Anilin[3]):

$$C_6H_5.NH_2 + COCl_2 = C_6H_5.NCO + 2HCl.$$

Man kann es so leicht im Grossen gewinnen[4]).

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche höchst stechend, zu Thränen reizend riecht und bei 163° siedet. Mit den Alkoholen vereinigt es sich leicht zu Estern der Carbanilsäure.

Salzsaures Phenylcarbimid, $CO(C_6H_5)NHCl$, entsteht unter Wärmeentwickelung, wenn man Chlorwasserstoff in reines Phenylisocyanat einleitet; es ist eine krystallinische Masse, welche bei 45° schmilzt[5]).

Phenyldiisocyanat, $(CO)_2(NC_6H_5)_2$, entsteht eigenthümlicher Weise, wenn man die vorhergehende Verbindung mit einem Tropfen Triäthylphosphin zusammenbringt. Ist aber das Isocyanat in grossem Ueberschuss vorhanden, so erscheinen Krystalle erst nach einiger Zeit, und ihre Menge nimmt allmälig zu, ohne dass, selbst nach Monaten, die ganze Flüssigkeit erstarrt[6]). Es krystallisirt aus heissem Aether in dünnen, irisirenden Blättern, welche bei 175° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen wieder in die monomoleculare Verbindung übergehen[7]).

Uebergiesst man es mit weingeistigem Ammoniak, so geht es in β-Diphenylbiurat über:

$$C_6H_5N\!\begin{smallmatrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown CO\diagup\end{smallmatrix}\!NC_6H_5 + NH_3 = \begin{smallmatrix}(C_6H_5)HN\diagup CO\diagdown\\ H_2N.CO\diagup\end{smallmatrix}\!NC_6H_5.$$

[1]) Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 213. [2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 74, 9 und 33; Jahresber. 1858, 348; Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 654. [3]) Hentschel, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1284. [4]) Ibid. 18, Ref. 12. [5]) Ibid. 18, 1178. [6]) Hofmann, ibid. 18, 764. [7]) Ibid. 3, 755; 4, 246.

Dasselbe krystallisirt in Prismen, welche bei 164⁰ schmelzen und durch Chlorwasserstoff unter Bildung von Phenylisocyanat und Ammoniak zersetzt werden.

α-Diphenylbiuret, $NH(CO.NH.C_6H_5)_2$, entsteht durch Erhitzen von Biuret oder Aethylallophanat (Bd. 3, §. 210) mit Anilin. Es bildet in Weingeist schwer lösliche Krystalle, welche bei 210⁰ schmelzen und von trockener Salzsäure in Anilin, Cyansäure und Phenylisocyanat zerlegt werden [1]).

Phenylisocyanurat, $(CO)_3(NC_6H_5)_3$, bildet sich, wenn man eine weingeistige Lösung von Phenylisocyanuramid kurze Zeit mit Salzsäure kocht, oder 5 Thle. Phenylisocyanat mit 1 Thl. Kaliumacetat drei Stunden auf 100⁰ erhitzt, während, wenn man 10 Thle. Isocyanat anwendet, die vollständige Polymerisation erst bei 180⁰ bis 200⁰ erfolgt (Hofmann). Phenylisocyanurat krystallisirt aus heissem Alkohol in Prismen, welche bei 270⁰ schmelzen.

Phenylcyanurat, $(CN)_3(OC_6H_5)_3$, bildet sich beim Einleiten von Cyanchlorid in eine alkoholische Lösung von Natriumphenat. Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Weingeist in langen, feinen Nadeln, welche bei 224⁰ schmelzen [2]).

(130) Phenylcyanamid oder Cyananilid, $C_6H_5NH(CN)$, erhielten Cahours und Cloëz durch Einleiten von Cyanchlorid in eine ätherische Lösung von Anilin [3]). Es entsteht auch durch Einwirkung von Bleioxid auf eine alkoholische, oder besser alkalische Lösung von Phenylthioharnstoff [4]). Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt es als zähe Masse zurück, welche an feuchter Luft oder bei längerer Berührung mit Weingeist krystallinisch wird und nun aus Aether in Nadeln mit drei Molecülen Wasser krystallisirt, welche bei 36⁰ bis 37⁰ schmelzen. Setzt man Wasser zu der weingeistigen Lösung, so verbindet es sich damit zu Phenylharnstoff, und leitet man Schwefelwasserstoff in seine Lösung in Benzol, so entsteht Phenylthioharnstoff [5]).

Phenylcyanuramid oder Triphenylmelamin, $(C_6H_5.NH)_3(CN)_3$, bildet sich aus der vorhergehenden Verbindung beim Aufbewahren, oder schneller durch Erhitzen, und krystallisirt aus Weingeist in schönen Prismen, welche bei 162⁰ bis 163⁰ schmelzen. Setzt man Platinchlorid zu seiner Lösung, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von $(CN)_3(C_6H_5.NH)_3PtCl_6H_2$ [6]).

[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 265; Peitzsch u. Salomon, Journ. prakt. Chem. (2) 7, 477. [2]) Hofmann u. Olshausen, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 257. [3]) Ann. Chem. Pharm. 90, 91. [4]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 266; Rathke, ibid. 12, 733; Feuerlein, ibid. 12, 1602; Berger, Monatsh. Chem. 5, 217. [5]) Weith, ibid. 9, 820. [6]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 267.

Cyananilin, $C_{14}H_{14}N_4$, entsteht beim Einleiten von Cyan in eine weingeistige Lösung von Anilin:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH_2 \\ C_6H_5.NH_2 \end{array} + \begin{array}{c} CN \\ | \\ CN \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.NH.C{=}NH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5.NH.C{=}NH. \end{array}$$

Es ist in Wasser nicht und in Weingeist schwer löslich und krystallisirt in silberglänzenden, in Farben spielenden Blättchen, welche zwischen 210° und 220° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen [1]). Mit Säuren bildet es, als zweisäurige Base, Salze, die jedoch nicht sehr beständig sind; erhitzt man es mit wässerigen Mineralsäuren, so geht es in Oxanilid und Oxamid über.

Phenylthiocyanat, $C_6H_5.S.CN$, entsteht durch Einwirkung von Thiocyansäure auf Diazobenzolsulfat oder durch Einleiten von Cyanchlorid in mit Weingeist angerührtes Bleithiophenat:

$$(C_6H_5S)_2Pb + 2\,CNCl = 2\,C_6H_5S.CN + PbCl_2.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 231° siedet und sich beim Aufbewahren gelb färbt. Eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid zersetzt es in Thiophenol und Kaliumthiocyanat [2]).

Phenylthiocarbimid oder Phenylsenföl, $C_6H_5.N.CS$, erhielt Hofmann, welcher es Sulfocarbanil oder Schwefelcyanphenyl nannte, durch Destillation von Diphenylthioharnstoff (Sulfocarbanilid) mit Phosphorpentoxid [3]). Einfacher erhält man es, wenn man den Thioharnstoff mit concentrirter Salzsäure erhitzt [4]):

$$CS\left\langle\begin{array}{l} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{array}\right. = CS{=}N.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5.$$

Es entsteht auch durch Einwirkung von Thiocarbonylchlorid, $CSCl_2$, auf Anilin [5]), sowie durch directe Vereinigung von Schwefel mit Phenylcarbamin [6]) und durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit Phosphorpentasulfid [7]).

Es ist eine dem gewöhnlichen Senföl ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 222° siedet und sich mit Ammoniak und Aminen zu zusammengesetzten Harnstoffen vereinigt. Auch mit Alkoholen verbindet es sich unter Bildung von Estern der Thiocarbanilsäure (§. 132).

Löst man es in Chloroform und leitet Chlor ein, so entsteht Isocyanphenylchlorid, $C_6H_5.N.CCl_2$, eine schwere, gelbliche Flüssigkeit, welche bei 211° bis 212° siedet, einen sehr unangenehmen, äusserst

1) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **66**, 129; **73**, 180. 2) Billeter, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1753. 3) Jahresber. 1858, 349. 4) Merz u. Weith, Zeitschr. Chem. 1869, 589. 5) Rathke, Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 861. 6) Weith, ibid. **6**, 211. 7) Michael u. Palmer, Amer. chem. Journ. **6**, 257.

stechenden Geruch hat und die Schleimhäute und Augen heftig angreift. Trockenes Silberoxid wirkt stürmisch auf es ein unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Phenylcarbimid [1]).

Phenylcarbamide.

(131) Phenylharnstoff oder Carbanilamid, $H(C_6H_5)N.CO.NH_2$, erhielt Hofmann durch Einleiten von Cyansäuredampf in kalt gehaltenes Anilin, sowie durch die Einwirkung von Ammoniak auf Phenylcarbimid, $C_6H_5N(CO)$. Am einfachsten aber erhält man ihn, wenn man eine Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Anilin mit Kaliumcyanat mischt, worauf sich der Phenylharnstoff bald ausscheidet [2]). Er entsteht auch, wenn man Harnstoff mit der theoretischen Menge Anilin in zugeschmolzenen Röhren auf 150⁰ bis 170⁰ erhitzt [3]). Aus heissem Wasser krystallisirt er in monoklinen Nadeln, welche bei 147⁰ schmelzen [4]). Er verbindet sich weder mit Salpetersäure noch mit Oxalsäure.

Symmetrischer Diphenylharnstoff, $CO(NH.C_6H_5)_2$, oder Carbanilid, bildet sich durch Vereinigung von Anilin mit Phenylcarbimid oder Einwirkung von Wasser auf das letztere, sowie beim Erhitzen des Phenylharnstoffs oder Behandlung von Anilin mit Carbonylchlorid u. s. w. [5]). Um ihn darzustellen, erhitzt man einen Theil Harnstoff mit drei Theilen Anilin auf 150⁰ bis 170⁰ [6]) oder gleiche Molecüle Phenylharnstoff und Anilin auf 180⁰ bis 190⁰ [7]).

Er ist in Wasser kaum, in Weingeist und Aether leicht löslich und krystallisirt in Prismen, welche bei 235⁰ schmelzen (Weith). Erhitzt man ihn mit alkoholischem Ammoniak auf 140⁰ bis 150⁰, so zerfällt er in Anilin und Harnstoff [8]).

Asymmetrischer Diphenylharnstoff, $(C_6H_5)_2N.CO(NH_2)$. Wenn man den Dampf von Carbonylchlorid in eine Lösung von Diphenylamin in Chloroform leitet, so scheidet sich chlorwasserstoffsaures Diphenylamin aus, und die Lösung enthält Diphenylharnstoffchlorid, $(C_6H_5)_2N.COCl$, welches aus Alkohol in hübschen Blättchen krystallisirt, die bei 85⁰ schmelzen und durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in den Harnstoff übergehen, welcher in langen Nadeln krystallisirt und bei 189⁰ schmilzt. Destillirt man ihn mit Aetzkali, so zerfällt er in Diphenylamin, Ammoniak und Kohlendioxid, und für sich, der trocke-

[1]) Sell u. Zierold, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1228. [2]) Ann. Chem. Pharm. 53, 57; 57, 265; 70, 130; 74, 14; Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 820. [3]) Fleischer, ibid. 9, 820. [4]) Steiner, ibid. 8, 518. [5]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 70, 138; 74, 15. [6]) Baeyer, ibid. 131, 252. [7]) Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 821. [8]) Claus, ibid. 9, 693.

nen Destillation unterworfen, zerfällt er in Cyansäure und Diphenylamin [1]).

Triphenylharnstoff, $(C_6H_5)_2N.CO.N(C_6H_5)H$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf das oben erwähnte Diphenylharnstoffchlorid und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 136° schmelzen (Michler).

Tetraphenylharnstoff, $CO[N(C_6H_5)_2]_2$, bildet sich, wenn man das Chlorid mit Diphenylamin und etwas Zinkstaub einige Minuten erhitzt [2]). Er ist leicht löslich in kochendem Weingeist und bildet kleine, bei 183° schmelzende Krystalle.

Carbanilsäure, $CO\begin{cases}NH(C_6H_5)\\OH\end{cases}$, ist im freien Zustande nicht bekannt; ihre Ester oder die Phenylurethane (Bd. III, §. 29) entstehen durch Einwirkung von Anilin auf die Ester der Chlorameisensäure.

Aethylcarbanilat, $CO(OC_2H_5)(NHC_6H_5)$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 51° schmelzen; es siedet bei 237° bis 238°, wobei ein kleiner Antheil in Phenylcarbimid und Alkohol zerfällt [3]), während in der Kälte sich beide zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen.

Phenylcarbanilat, $CO(OC_6H_5)NH(C_6H_5)$, entsteht durch die Einwirkung von Phenol auf Phenylisocyanat und Phenyldiisocyanat [4]). Leichter und bei niedriger Temperatur bildet es sich, wenn dem Gemisch Aluminiumchlorid zugesetzt wird [5]); es ist leicht in Weingeist, schwer in Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 121° schmelzen [6]).

(132) Phenylthioharnstoff, $H(C_6H_5)N.CS.NH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsenföl [7]) und beim Erhitzen von Ammoniumthiocyanat mit salzsaurem Anilin [8]). Er ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser und noch leichter in Weingeist löslich, schmeckt äusserst bitter und krystallisirt in Nadeln, welche bei 154° schmelzen.

Aethylphenylthioharnstoff, $H(C_6H_5)N.CS.N(C_2H_5)H$, entsteht durch Einwirkung von Aethylamin auf Phenylsenföl oder von Anilin auf Aethylsenföl und bildet monokline Krystalle, welche bei 99·5° schmelzen [9]).

1) Michler, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 396; 715. 2) Michler u. Zimmermann, ibid. 12, 1166. 3) Wilm u. Wischin, Ann. Chem. Pharm. 147, 157. 4) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 249. 5) Leuckart, ibid. 18, 873. 6) Gumpert, Journ. prakt. Chem. (2) 31, 119. 7) Hofmann, Jahresber. 1858, 349. 8) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 148, 338; Clermont, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 446; 10, 494. 9) Weith, ibid. 8, 1524.

Diphenylthioharnstoff oder Thiocarbanilid, $CS(NH.C_6H_5)_2$, bildet sich neben Ammoniumthiocyanat, wenn man thiocyansaures Anilin der Destillation unterwirft:

$$2C_6H_5.NH_2.CNSH = CS(NH.C_6H_5)_2 + CNS(NH_4).$$

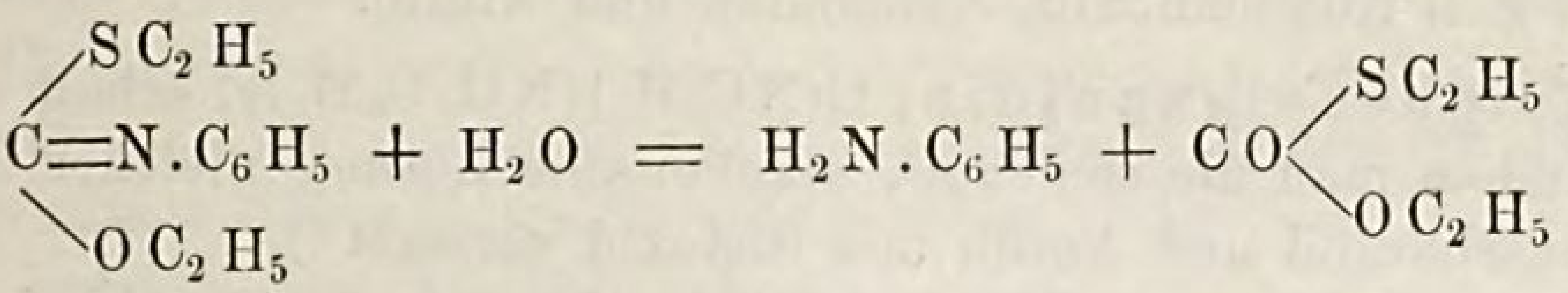
Ferner erhält man ihn, wenn man eine weingeistige Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Anilin kocht [1]), wobei man, um den gebildeten Schwefelwasserstoff zu entfernen, am besten Aetzkali zusetzt [2]).

Diphenylthioharnstoff ist kaum in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in Blättchen, welche bei 144^0 schmelzen.

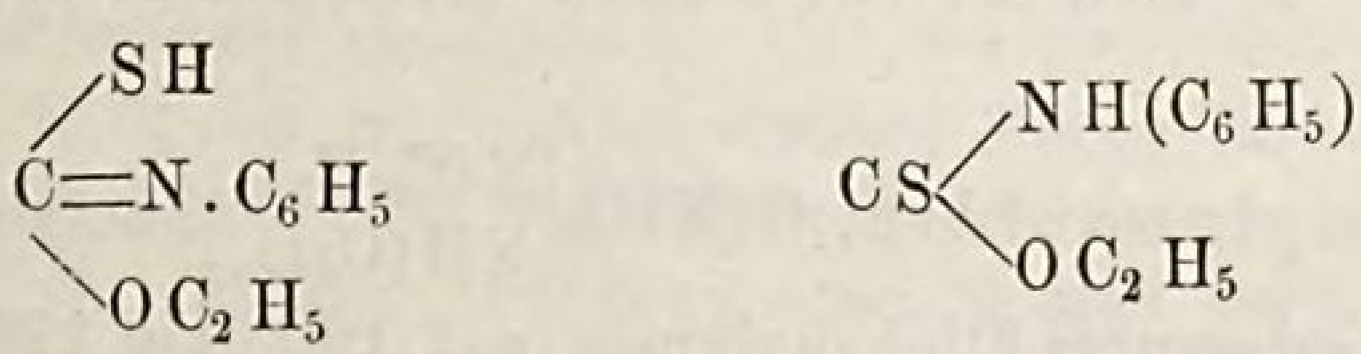
Erhitzt man ihn mit weingeistigem Ammoniak auf 100^0, so zerfällt er in Phenylthioharnstoff und Anilin [3]).

Thiocarbanilsäure, $CS\begin{cases}NH(C_6H_5)\\OH\end{cases}$, ist im freien Zustande nicht bekannt; ihr Aethylester oder Phenylthiourethan entsteht beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Alkohol [4]), sowie, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit weingeistigem Kali behandelt [5]). Aethylthiocarbanilat bildet trikline Prismen, welche bei 71^0 bis 72^0 schmelzen.

Es verhält sich wie ein Mercaptan; durch Einwirkung von Aethyljodid auf sein Silbersalz entsteht Phenylurethanäthyläther, welcher schöne Krystalle bildet, die bei $29{\cdot}5^0$ bis $30{\cdot}5^0$ schmelzen; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180^0 bis 200^0 wird er in Anilin und Aethylthioxycarbonat gespalten, woraus folgt, dass er folgende Constitution hat:



Hieraus ergiebt sich weiter, dass von den folgenden Formeln:



die erste und nicht die zweite, die gewöhnlich angenommen wird, die Constitution des Phenylurethans darstellt. Es ist aber auch möglich, dass die letztere der Verbindung im freien Zustande zukommt und bei Bildung der Salze eine Atomverschiebung stattfindet [6]).

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **70**, 142. [2]) Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 967. [3]) Gebhardt, ibid. **17**, 3043. [4]) Hofmann, ibid. **2**, 120; **3**, 772. [5]) R. Schiff, ibid. **9**, 1316. [6]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **207**, 142.

Phenylguanidine.

(133) Phenylguanidin, $C(NH)\begin{cases}NH_2\\NH(C_6H_5)\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenylthioharnstoff und ist ein fester Körper, der beim Aufbewahren in Ammoniak und Phenylcyanamid zerfällt [1]).

Diphenylguanidin oder Melanilin, $C(NH)(NH.C_6H_5)_2$, erhielt Hofmann [2]) beim Einleiten von Cyanchlorid in Anilin, wobei zunächst Cyananilid und salzsaures Anilin entstehen, welche dann auf einander einwirken:

$$CN.NH.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5,HCl = C(NH)(NH.C_6H_5)_2HCl.$$

Es entsteht daher auch, wenn man eine alkoholische Lösung der zwei Verbindungen erhitzt [3]), sowie durch Einwirkung von Bleioxid auf eine Lösung von Thiocarbanilid in alkoholischem Ammoniak [4]). Um es darzustellen, übergiesst man Thiocarbanilid mit concentrirter Kalilauge, fügt concentrirte Ammoniaklösung und geschlämmte Bleiglätte hinzu, digerirt auf dem Wasserbade, worauf man die Flüssigkeit abgiesst und aus dem Rückstande das Melanilin mit Salzsäure auszieht [5]).

Es krystallisirt aus Weingeist in monoklinen Nadeln, welche bei 147^0 schmelzen und ist eine einsäurige Base, deren Salze meistens gut krystallisiren. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure unter Druck, so bilden sich Kohlendioxid, Ammoniak und Anilin.

α-Triphenylguanidin, $C(NC_6H_5)(NH.C_6H_5)_2$, erhält man am besten, indem man die siedende, alkoholische Lösung gleicher Molecüle von Thiocarbanilid und Anilin mit Bleioxid versetzt [6]).

Es krystallisirt aus Weingeist in sechsseitigen, rhombischen Prismen, die bei 143^0 schmelzen; mit Säuren verbindet es sich zu krystallinischen Salzen.

β-Triphenylguanidin, $C(NH)\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\NH(C_6H_5)\end{cases}$, entsteht, wenn man Cyananilid und salzsaures Diphenylamin auf 100^0 bis 125^0 erhitzt. Es krystallisirt aus Weingeist in grossen, stark lichtbrechenden Tafeln, welche bei 131^0 schmelzen. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{19}H_{17}N_3$, $HCl + H_2O$, bildet dicke Tafeln oder Prismen [7]). Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure auf 260^0 bis 270^0, so zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Kohlendioxid, Ammoniak, Anilin und Diphenylamin, wäh-

[1]) Feuerlein, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1602. [2]) Ann. Chem. Pharm. **67**, 129. [3]) Cahours u. Cloëz, ibid. **90**, 93. [4]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 460; Schröder u. Weith, ibid. **7**, 937. [5]) Rathke, ibid. **12**, 772. [6]) Hofmann, ibid. **2**, 458. [7]) Weith u. Schröder, ibid. **8**, 294.

rend die α-Verbindung unter gleichen Bedingungen nur Kohlendioxid und Anilin liefert.

Tetraphenylguanidin, $C(NH)[N(C_6H_5)_2]_2$, bildet sich beim Einleiten von Cyanchlorid in auf 150° bis 170° erhitztes Diphenylamin. Es krystallisirt aus Petroleumäther in rhombischen Pyramiden, welche bei 130° bis 131° schmelzen, und ist eine einsäurige Base, deren Salze meist in Wasser schwer löslich sind. Concentrirte Salzsäure zersetzt es bei 330° bis 340° unter Bildung von Kohlendioxid, Ammoniak und Diphenylamin [1]).

Halogensubstitutionsproducte des Anilins.

(134) Fritzsche fand 1842, dass man im Anilin drei Wasserstoffatome durch Brom ersetzen kann. Das so erhaltene Tribromanilin nannte er Bromaniloïd [2]). Dieselbe Verbindung wurde drei Jahre später von Hofmann untersucht, welcher beobachtete, dass sie sich nicht wie Anilin mit Säuren verbindet, indem durch den Eintritt des elektronegativen Elementes die positiven Eigenschaften des Anilins ausgeglichen werden. Er versuchte deshalb im letzteren ein Wasserstoffatom oder auch zwei zu ersetzen. Die Einwirkung von Chlor gab ihm aber nicht die gewünschten Resultate, da dasselbe sehr heftig auf Anilin, unter Bildung harziger Producte, einwirkt, unter denen er etwas Trichloranilin auffand. Besseren Erfolg hatte er, als er vom Isatin, $C_8H_5NO_2$, ausging, welches ein Oxydationsproduct des Indigos ist und bei der Destillation mit Aetzkali Anilin liefert. Indem er die Substitutionsproducte dieses Körpers, welche schon vorher von Laurent dargestellt wurden, mit Aetzkali erhitzte, erhielt er die Basen Monochloranilin und Monobromanilin, sowie Dibromanilin, dessen basische Eigenschaften viel schwächer sind, als die der Monosubstitutionsproducte [3]).

Wie schon in der Einleitung erwähnt, trug diese wichtige Untersuchung hauptsächlich dazu bei, der Substitutionstheorie allgemeine Anerkennung zu verschaffen. Hofmann selbst sagt darüber, dass aus den von ihm beobachteten Thatsachen es unzweifelhaft erscheine, dass Chlor oder Brom die Rolle von Wasserstoff in organischen Verbindungen übernehmen könne, dieselben jedoch ihren elektronegativen Charakter in die neuen Verbindungen mit hineinnehmen und derselbe sich der Verbindung selbst in dem Verhältnisse mehr aufdrücke, als sich die Anzahl der durch die Halogene vertretenen Wasserstoffatome vermehrt.

Liebig fügt in einer Anmerkung bei: „Der Verfasser scheint mir durch diese Arbeit den definitiven Beweis geführt zu haben, dass der

1) Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 843. 2) Journ. prakt. Chem. 28, 204. 3) Ann. Chem. Pharm. 53, 1.

chemische Charakter einer Verbindung keineswegs, wie die elektrochemische Theorie voraussetzt, von der Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern lediglich von ihrer Lagerungsweise bedingt ist."

Anilin bildet eine grosse Anzahl von Halogensubstitutionsproducten, zu deren Darstellung man folgende Methoden benutzt:

1) Man behandelt ein Anilid, am besten Acetanilid, mit Chlor oder Brom, welche darauf viel ruhiger und glatter wirken, als auf Anilin oder seine Salze. Die substituirten Anilide werden durch Erhitzen mit einem Alkali oder rauchender Salzsäure zersetzt. In vielen Fällen ist es besser, das Anilid mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, worauf man die mit Wasser verdünnte Lösung mit Natronlauge übersättigt und das substituirte Anilin durch Schütteln mit Aether auszieht. Jod und Chlorjod erzeugen mit Anilin oder den Aniliden Jodsubstitutionsproducte.

2) Substituirte Aniline erhält man auch leicht durch Reduction der substituirten Nitrobenzole mittelst Zinn und Salzsäure oder Zinndichlorid.

Wie schon erwähnt, wird durch Ersetzung des Wasserstoffs durch die Halogene der basische Charakter des Anilins abgeschwächt. In allen Fällen lässt sich jedoch die Gegenwart der Amidogruppe leicht durch Acetylchlorid nachweisen, welche substituirte Acetanilide erzeugt.

Chloraniline.

(135) Orthochloranilin, $C_6H_4Cl.NH_2$, entsteht durch Reduction des Orthochlornitrobenzols und ist eine Flüssigkeit, welche bei -14^0 nicht erstarrt und bei 207^0 siedet. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_6H_4Cl.NH_2.ClH$, krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln. Das Pikrat ist in kaltem Wasser fast unlöslich und löst sich nur wenig in heissem Wasser. In Weingeist ist es viel weniger löslich als das Pikrat der Paraverbindung. Man benutzt diese Eigenschaft zur Trennung der zwei Chloraniline. Das Orthochlornitrobenzol ist nämlich sehr schwer frei von Parachlornitrobenzol zu erhalten, weshalb die Reduction ein Gemisch der Chloraniline liefert, die man mittelst Pikrinsäure leicht trennen kann. Eine andere Trennungsweise beruht darauf, dass Orthochloranilin eine viel schwächere Base ist als Parachloranilin. Wenn man daher zu dem Gemisch der zwei Basen die äquivalente Menge Schwefelsäure setzt und mit Wasser destillirt, so wird das Sulfat des Orthochloranilins vollständig zersetzt und letztere Base geht, mit nur wenig Parachloranilin gemischt, über [1]).

Metachloranilin erhält man durch Reduction des Metachlornitrobenzols mit Zinndichlorid (Beilstein und Kurbatow). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 230^0 siedet und ist eine stärkere Base, als die Orthoverbindung, indem seine Salze beim Kochen mit Wasser nur theilweise zersetzt werden.

[1]) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. 176, 36.

Parachloranilin wurde zuerst von Hofmann durch Destillation von Chlorisatin mit Aetzkali erhalten; es entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf Acetanilid [1]) und wird am besten durch Reduction von Parachlornitrobenzol mit Zinndichlorid erhalten (Beilstein und Kurbatow). Es ist in kochendem Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich und bildet diamantglänzende, dem regulären Octaëder sehr ähnliche Krystalle, welche aber dem rhombischen System angehören [2]) und bei 70⁰ bis 71⁰ schmelzen. Von dem ihm sonst sehr ähnlichen Parabromanilin unterscheidet es sich dadurch, dass es bei 230⁰ bis 231⁰ ohne Zersetzung siedet.

Parachloranilin ist eine kräftige Base, deren Salze jedoch sauer reagiren; es fällt nicht die Salze des Aluminiums und Zinks.

Chlorwasserstoffsaures Parachloranilin, $C_6H_4Cl.NH_2.HCl$, krystallisirt in grossen monoklinen Prismen. Das Platinichlorid bildet Blättchen, die in Wasser, Weingeist und selbst in einem Gemisch des letzteren mit Aether löslich sind (Hofmann).

Dichloraniline, $C_6H_3Cl_2.NH_2$ [3]).

(136) Man kann dieselben, je nach der Stellung der Chloratome, als Ortho-, Meta- und Paraverbindungen unterscheiden; im Folgenden ist dieselbe durch Zahlen ausgedrückt, mit der Annahme, dass die Amidogruppe die Stellung 1 einnimmt.

Orthodichloraniline.

			Schmelzpunkt	Siedepunkt
a) Asymmetrisches	(3:4)	breite Nadeln	71·5⁰	272⁰
b) Benachbartes	(2:3)	Nadeln	23—24	252

Metadichloraniline.

Asymmetrisches	(2:4) [4])	lange Nadeln	63	245
Symmetrisches	(3:5)	Nadeln	50·5	259—260
Benachbartes	(2:6)	Nadeln	39	—
Paradichloranilin	(2:5)	dicke Nadeln	50	251

[1]) Mills, Jahresber. 1860, 349. [2]) Groth, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 453. [3]) Beilstein u. Kurbatow, loc. cit. [4]) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. 182, 95; Witt, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1602.

Trichloraniline, $C_6H_2Cl_3.NH_2$ [1]).

			Schmelzpunkt	Siedepunkt
Asymmetrisches	(2 : 4 : 5) [2])	Nadeln	95—96°	270°
Symmetrisches	(2 : 4 : 6)	lange Nadeln	77·5	262
Benachbartes	(2 : 3 : 4)	Nadeln	67·5	292

Von diesen wurde das zweite zuerst von Hofmann erhalten.

Tetrachloraniline, $CHCl_4.NH_2$.

Asymmetrisches	(2 : 3 : 4 : 6) [3])	Nadeln	88°	—
Symmetrisches	(2 : 3 : 5 : 6) [4])	Nadeln	90	—
Benachbartes	(2 : 3 : 4 : 5) [5])	breite Nadeln	118	—
Pentachloranilin [6]), $C_6Cl_5.NH_2$		Krystalle	—	—

Bromaniline.

(137) Dieselben werden am besten aus den drei Nitrobrombenzolen erhalten.

Orthobromanilin ist in Wasser nicht, in Weingeist leicht löslich. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 31·5°, und siedet ohne Zersetzung bei 229° [7]).

Metabromanilin bildet eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 18° bis 18·5° und siedet bei 251° [8]).

Parabromanilin wurde, wie erwähnt, zuerst von Hofmann erhalten. Es entsteht auch durch Einwirkung von Brom auf Anilin [9]) oder besser Acetanilid [10]) und bildet grosse, wohlausgebildete Krystalle, welche früher für reguläre Octaëder gehalten wurden, aber dem rhombischen System angehören [11]) und bei 66·4° schmelzen [12]). Erhitzt man stärker, so nimmt die Flüssigkeit plötzlich eine tief violette Färbung an, und zwischen 190° und 270° destillirt eine Flüssigkeit, während ein Rückstand bleibt, der sich in Weingeist mit prachtvoll blauer Farbe löst. Das Destillat zeigt ähnliche Erscheinungen, wenn man es wieder destillirt und lässt sich durch Fractioniren in Anilin, gewöhnliches Dibromanilin und Tribromanilin spalten [13]).

[1]) Beilstein u. Kurbatow. [2]) Lesimple, Ann. Chem. Pharm. **137**, 125. [3]) Beilstein u. Kurbatow. [4]) Lesimple, Zeitschr. Chem. 1868, 227. [5]) Beilstein u. Kurbatow. [6]) Jungfleisch, Jahresber. 1868, 354. [7]) Fittig u. Mager, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1179. [8]) Ibid. **8**, 364. [9]) Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 687. [10]) Mills, ibid. 1860, 348. [11]) Azruni, Ann. Chem. Pharm. **188**, 23. [12]) Körner, Jahresber. 1875, 342. [13]) Fittig u. Büchner, Ann. Chem. Pharm. **188**, 23.

Chlorwasserstoffsaures Parabromanilin, $C_6H_4Br.NH_2.HCl$, ist isomorph mit chlorwasserstoffsaurem Chloranilin (Hofmann).

Dibromaniline, $C_6H_3Br_2.NH_2$.

			Schmelzpunkt
Orthodibromanilin	(3 : 4) [1]	weisse Krystalle	80·4⁰
Metadibromanilin			
a) Asymmetrisches	(2 : 4) [2]	lange Blättchen	79·5
b) Symmetrisches	(3 : 5) [3]	Nadeln	56·5
Paradibromanilin	(2 : 5) [4]	Prismen	51—52.

Von diesen wurde das a-Metadibromanilin zuerst von Hofmann erhalten. Es entsteht auch durch Einwirkung von Brom auf Ortho- und Paracetanilid. Sein Hydrochlorat bildet palmzweigartige Krystalle.

Tribromaniline, $C_6H_2Br_3.NH_2$.

Symmetrisches	(2 : 4 : 6) [5]	lange Nadeln	118⁰
Benachbartes	(3 : 4 : 5) [6]	Krystalle	—

Von diesen wird das erste auch gewöhnliches Tribromanilin genannt, da es beim directen Bromiren von Anilin entsteht. Es verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber die isomere Verbindung, welche durch Reduction des entsprechenden Nitrotribrombenzols erhalten wurde. Dasselbe schmilzt noch nicht bei 130⁰ und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.

			Schmelzpunkt
Tetrabromanilin, $C_6HBr_4.NH_2$	(2 : 3 : 4 : 6) [7]	Nadeln	115·3⁰
Pentabromanilin, $C_6Br_5.NH_2$ [8]		glänzende Nadeln	222.

Jodaniline.

(138) Metajodanilin, $C_6H_4J.NH_2$, erhielt Griess durch Reduction von Metanitrojodbenzol; es krystallisirt in Blättchen, welche bei 25⁰ schmelzen [9].

[1] Körner, Jahresber. 1875, 342. [2] Hofmann, loc. cit.; Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 266; Körner, loc. cit.; Wurster, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1486; Meyer u. Stüber, Ann. Chem. Pharm. **165**, 169. [3] Körner. [4] Meyer u. Stüber. [5] Körner; Fittig u. Büchner, Ann. Chem. Pharm. **188**, 962; Wurster u. Nölting, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1564. [6] Körner. [7] Wurster u. Nölting; Körner. [8] Körner. [9] Griess, Zeitschr. Chem. 1866, 218.

Parajodanilin. Während Chlor und Brom leicht Substitutionsproducte bilden, wirkt Jod auf die meisten Kohlenstoffverbindungen direct nicht ein. Zu den Ausnahmen gehört Anilin, das von Jod leicht in jodwasserstoffsaures Jodanilin verwandelt wird [1]). Dieselbe Base ist durch Reduction von Paranitrojodbenzol erhalten worden [2]). Um sie darzustellen, löst man Acetanilid in Eisessig und setzt die äquivalente Menge Chlorjod hinzu, wobei Parajodacetanilid entsteht, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt. Man kocht dasselbe mit concentrirter Salzsäure und fällt die Lösung mit Ammoniak [3]).

Parajodanilin krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 60° schmelzen. Es fällt Aluminiumsalze, aber nicht Zink- oder Ferrisalze. Erhitzt man es mit Aethyljodid, so entstehen Aethylanilin, Diäthylanilin und freies Jod. Sein chlorwasserstoffsaures Salz krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern oder breiten, dünnen Nadeln.

Metadijodanilin, $C_6H_3J_2.NH_2$, (2:4). Wenn man heisse Lösungen von Anilin und Quecksilberchlorid mischt, so scheidet sich Mercuriphenylammoniumchlorid, $N(C_6H_5.HHg)Cl$, als gelber, amorpher Niederschlag aus, welcher durch alkoholische Jodlösung in Dijodanilin übergeführt wird [4]). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man den Dampf von 2 Mol. Chlorjod in eine essigsaure Lösung von Anilin einleitet [5]). Es krystallisirt in Nadeln, welche bei 95° bis 96° schmelzen, und bildet Salze, welche schon durch kaltes Wasser zersetzt werden. Durch die Diazoreaction wird es in Metadijodbenzol verwandelt.

Trijodanilin, $C_6H_2J_3.NH_2$, erhält man durch Einleiten von 3 Mol. Chlorjod in eine salzsaure Lösung von Anilin. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in langen Nadeln, welche bei 185·5° schmelzen [6]).

Nitrosubstitutionsproducte des Anilins.

(139) Hofmann und Muspratt fanden, dass, wenn man das gewöhnliche Dinitrobenzol (Metadinitrobenzol) mit alkoholischem Schwefelammonium behandelt, nur ein Nitroxyl reducirt wird und sich Nitranilin, $C_6H_4(NO_2)NH_2$, bildet [7]). Dasselbe Verhalten zeigen die zwei anderen isomeren Dinitrobenzole [8]). Die Nitroaniline entstehen auch, wenn man die Monochlornitrobenzole oder die entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen mit Ammoniak erhitzt:

$$C_6H_4Cl(NO_2) + 2NH_3 = C_6H_4(NH_2)NO_2 + NH_4Cl.$$

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 67, 61; Mills, ibid. 176, 354. [2]) Griess, Zeitsch. Chem. 1866, 218; Kekulé, ibid. 687. [3]) Michael u. Norton, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 108. [4]) Rudolph, ibid. 11, 78. [5]) Michael u. Norton, loc. cit. [6]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 134, 213; Michael u. Norton. [7]) Ann. Chem. Pharm. 57, 201. [8]) Zincke u. Rinne, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 869 und 1372.

Diese Zersetzung findet bei den Orthoverbindungen am leichtesten statt. Noch leichter werden die Nitrobenzole, welche mehr als ein Halogen enthalten, durch Ammoniak angegriffen, wobei aber ebenfalls nur ein Atom des Halogens durch die Amidogruppe ersetzt wird.

Nitrosubstitutionsproducte des Anilins entstehen auch, wenn man die Methyl- oder Aethyläther der Nitrophenole mit Ammoniak erhitzt:

$$C_6H_4(NO_2)OCH_3 + NH_3 = C_6H_4(NO_2)NH_2 + HO.CH_3.$$

Durch den Eintritt von Nitroxyl in Anilin wird dessen basischer Charakter viel mehr abgeschwächt, als durch die Halogene, weshalb die Mononitraniline sehr schwache Basen sind, während die Dinitraniline sich nicht mit Säuren vereinigen und Trinitroanilin sich wie ein Säureamid verhält, indem es von Alkalien leicht unter Bildung von Ammoniak und Trinitrophenol oder Pikrinsäure zersetzt wird, weshalb es zuerst Pikramid genannt wurde.

Nitraniline, $C_6H_4(NO_2)NH_2$.

(140) Orthonitranilin ist nach den oben angegebenen Methoden aus Orthodinitrobenzol, Orthonitrobrombenzol [1]) und Orthonitranisol [2]) erhalten worden.

Am besten stellt man es aus Sulfanilsäure oder Anilinparasulfonsäure, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$, dar, indem man ihr Natriumsalz mittelst Acetanhydrid in Natriumacetanilidsulfonat verwandelt, dasselbe in 5 Thln. Schwefelsäure löst und unter guter Kühlung die berechnete Menge Salpetersäure zusetzt. Die Lösung wird auf Eis gegossen, mit Kalk neutralisirt und das Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, um Acetyl abzuspalten. Man stellt dann daraus Kaliumnitranilinsulfonat dar und zersetzt es durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° bis 180°. Aus der so erhaltenen Lösung scheidet man das Orthonitranilin mit Ammoniak ab [3]).

Es krystallisirt in orangegelben Nadeln, welche bei 71·5° schmelzen, in heissem Wasser löslich sind und sich beim Kochen damit verflüchtigen. Seine gelben Salze sind sehr unbeständig.

Metanitranilin erhält man am besten, indem man 10 Thle. Metadinitrobenzol mit 30 Thln. Alkohol von 90 Proc. übergiesst, 5 Thle. concentrirtes Ammoniak hinzusetzt und unter zeitweisem Erwärmen Schwefelwasserstoff einleitet, bis das Gewicht 6 Thle. zugenommen hat. Man fällt dann mit Wasser, kocht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure aus, fällt das Filtrat mit Ammoniak und krystallisirt das Metanitranilin aus kochendem Wasser um [4]). Es krystallisirt in langen,

[1]) Walker u. Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 114. [2]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 278. [3]) Nietzki u. Benckiser, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 294. [4]) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. 176, 44.

gelben Nadeln, die bei 114° schmelzen, aber schon bei 100° in schönen Blättchen sublimiren[1]) und brennend süss schmecken; es siedet bei 285° und fällt keine Metallsalze. Seine Salze sind viel beständiger, als die der Orthoverbindung, werden aber durch Anilin zersetzt. Von kochender Natronlauge wird es nicht angegriffen[2]).

Paranitranilin entsteht in ähnlicher Weise wie die Orthoverbindung aus den entsprechenden Paraverbindungen, sowie neben der ersteren beim Nitriren von Aniliden[3]).

Um es darzustellen, trägt man 1 Thl. Acetanilid in 3 Thle. abgekühlter Salpetersäure vom specif. Gew. 1·5 ein, fällt die Lösung mit Eiswasser und filtrirt das Paranitracetanilid ab. Das Filtrat enthält Orthonitroacetanilid, welches man mit Chloroform ausschütteln kann. Beide Anilide zersetzt man dann mit kochender Salzsäure[4]). Nach Nölting und Collin löst man Acetanilid in 4 Thln. Schwefelsäure und lässt in die mit Eis und Salz gekühlte Lösung langsam die berechnete Menge Salpetersäure von 85 Proc. einlaufen, wobei sich die Paraverbindung neben wenig Orthonitracetanilid bildet[5]).

Löst man Anilin in concentrirter Schwefelsäure und setzt unter guter Abkühlung concentrirte, mit Schwefelsäure stark verdünnte Salpetersäure hinzu, fällt dann mit Eiswasser, neutralisirt mit Soda und destillirt, so verflüchtigen sich Ortho- und Metanitranilin, während Paranitranilin zurückbleibt[6]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, gelben, monoklinen Nadeln, welche bei 147° schmelzen und fast geschmacklos sind. Es ist eine sehr schwache Base; kocht man es mit concentrirter Natronlauge, so bildet sich Paranitrophenol (Wagner). Seine Salze sind weniger beständig als die der Metaverbindung, aber mehr als die des Orthonitranilins[7]).

Dinitraniline, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$.

			Schmelzpunkt
Asymmetrisches	(2 : 4)[8])	gelbe, bläulich schimmernde, monokline Krystalle	182°
Benachbartes	(2 : 6)[9])	lange, gelbe Nadeln	138

[1]) Hübner, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1716. [2]) Wagner, ibid. 7, 77. [3]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 93, 357; Hofmann, Jahresber. 1860, 349. [4]) Grethen, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 775; Beilstein u. Kurbatow, Liebig's Ann. 197, 83; Witt, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 144. [5]) Ibid. 17, 261. [6]) Hübner, ibid. 10, 1716. [7]) Lellmann, ibid. 17, 2719. [8]) Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. 85, 24; Rudnew, Zeitschr. Chem. 1871, 202; Engelhardt u. Latschinow, ibid. 1870, 233; Clemm, Journ. prakt. Chem. (2) 1, 145; Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 263; Schaumann, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1345. [9]) Salkowski, Körner.

Trinitranilin, $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$ (2 : 4 : 6).

(141) Diese Verbindung, welche auch Pikramid genannt wird, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylpikrat und Chlortrinitrobenzol [1]). Es krystallisirt aus Eisessig in violett schimmernden, dunkelgelben, monoklinen Tafeln, welche bei 188° schmelzen. Mit Benzol verbindet es sich, ähnlich der Pikrinsäure, zu $C_6H_2(NO_2)_3NH_2 + C_6H_6$, hellgelbe, breite, durchsichtige Prismen, die an der Luft rasch verwittern. Es vereinigt sich auch mit anderen Kohlenwasserstoffen und mit Amidobasen.

Pikramid-Anilin, $C_6H_2(NO_2)_3NH_2 + C_6H_5.NH_2$, krystallisirt in schwarzen, stark glänzenden, dicken Prismen oder sehr langen Nadeln mit dunkel purpurnem Reflex, welche bei 123° bis 125° schmelzen und ein blutrothes Pulver geben.

Pikramid-Dimethylanilin, $C_6H_2(NO_2)_3NH_2 + C_6H_5.N(CH_3)_2$, bildet schwarzblaue, sehr glänzende Krystalle, die bei 139° bis 141° schmelzen.

Beide Verbindungen zerfallen an der Luft unter Zurücklassung von Pikramid [2]).

Chlornitraniline, $C_6H_3Cl(NO_2)NH_2$.

Dieselben entstehen durch Nitriren der Monochloracetanilide, sowie Erhitzen der Dichlornitrobenzole mit Ammoniak. Von diesen sind folgende bekannt (von den beigefügten Zahlen giebt die erste die Stellung des Chlors, und die zweite die des Nitroxyls, wenn die Amidogruppe die Stellung 1 einnimmt):

			Schmelzpunkt
Orthochlormetanitranilin	(2 : 5) [3])	gelbe Nadeln	117—118°
Orthochlorparanitranilin	(2 : 4) [4])	hellgelbe Nadeln	104—105
Metachlororthonitranilin	(3 : 6) [5])	gelbe Nadeln	124—125
Metachlorparanitranilin	(3 : 4) [6])	gelbe Blättchen	156—157
Parachlororthonitranilin	(4 : 2) [7])	orangerothe Nadeln	115

[1]) Pisani, Ann. Chem. Pharm. 92, 326. [2]) Mertens, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 843; Hepp, Ann. Chem. Pharm. 215, 358. [3]) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. 182, 98. [4]) Ibid. [5]) Körner loc. cit.; Laubenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1826. [6]) Ibid. [7]) Körner.

Bromnitraniline, $C_6H_3Br(NO_2)NH_2$.

			Schmelzpunkt
Orthobromparanitranilin	(2 : 4) [1]	gelbe Nadeln	104·5°
Metabromorthonitranilin	(3 : 6) [2]	rothgelbe Nadeln	151·4
Parabromorthonitranilin	(4 : 2) [3]	orangegelbe Nadeln	111·4

Jodnitraniline.

			Schmelzpunkt
Orthojodparanitranilin	(2 : 4) [4]	lange Nadeln	105·5°
Metajodorthonitranilin	(3 : 6) [5]	stahlblaue Blätter	—
Parajodorthonitranilin	(4 : 2) [6]	orangegelbe Nadeln	122

Ausser diesen Substitutionsproducten des Anilins sind noch viele andere, welche mehrere und verschiedene Halogene sowie auch Nitroxyle enthalten, dargestellt worden:

Amidobenzolsulfonsäuren, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$.

(142) Durch Erhitzen von Formanilid, Oxanilid oder Anilin mit Schwefelsäure erhielt Gerhard eine Säure, welche er Sulfanilsäure nannte [7]). Dieselbe Verbindung glaubte Laurent durch Reduction seiner Nitrobenzolsulfonsäuren gewonnen zu haben; aber Schmitt zeigte, dass sie davon verschieden ist [8]), und Limpricht, welcher zuerst die drei Nitrobenzolsulfonsäuren im reinen Zustande darstellte, fand, dass sie sich leicht in die Amidosäuren umwandeln lassen, wenn man die Lösung ihrer Ammoniumsalze mit concentrirtem Ammoniak vermischt und so lange Schwefelwasserstoff einleitet, als noch Temperaturerhöhung stattfindet. Man verdunstet dann, bis alles Ammoniumsulfid verjagt ist, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und säuert mit Salzsäure an. Die nach längerem Stehen abgeschiedene Amidosäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt [9]).

Orthamidobenzolsulfonsäure wurde von Limpricht und Berndsen näher untersucht [10]). Sie entsteht auch, wenn man Nitrometabrombenzolsulfonsäure in die Amidosäure verwandelt und diese mit

1) Körner; Hübner, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1709. 2) Körner; Wurster, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1542. 3) Körner; Meyer u. Wurster, Ann. Chem. Pharm. **171**, 59. 4) Michael u. Norton, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 113. 5) Körner. 6) Michael u. Norton. 7) Ann. Chem. Pharm. **60**, 308. 8) Ibid. **120**, 164. 9) Ibid. **177**, 79. 10) Ibid. **177**, 18.

Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt [1]). Sie ist schwer in kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in wasserfreien, matt weissen, Rhomboëdern gleichenden Formen, zuweilen auch dicken, rhombischen Tafeln, und mit verwachsen findet man wasserhelle, vierseitig zugeschärfte Prismen, welche ein halbes Molecül Wasser enthalten.

Metamidobenzolsulfonsäure wurde von Berndsen näher untersucht [2]); sie krystallisirt in wasserfreien, langen, feinen Nadeln oder beim langsamen Verdunsten in wasserhellen, monoklinen Prismen, welche 1·5 Mol. Wasser enthalten. Sie wird im Grossen aus der rohen Metanitrosäure gewonnen und zur Darstellung von Farben benutzt.

Paramidobenzolsulfonsäure bildet sich ausser den erwähnten Reactionen auch beim Erhitzen von Anilinäthylsulfat [3]) und Anilinparabenzolsulfat, welches dabei in Phenol und Sulfanilsäure zerfällt [4]).

Um sie darzustellen, lässt man nach Schmitt zwei Theile rauchende Schwefelsäure in einen Theil Anilin einfliessen, erwärmt die Mischung auf 180°, bis Schwefeldioxid zu entweichen beginnt und giesst nach dem Erkalten in Wasser, wobei sich die Säure als krystallinische Masse ausscheidet, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Da sie ebenfalls in der Theerfarbenindustrie Anwendung findet, so gewinnt man sie im Grossen durch Erhitzen von drei Theilen concentrirter Schwefelsäure mit einem Theil Anilin auf 195°; setzt man rauchende Schwefelsäure zu, so findet die Reaction schneller statt; aber man darf dann nicht zu stark erhitzen (Busch und Bindschedler).

Die Sulfanilsäure ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten und an der Luft rasch verwittern. Durch verdünnte Chromsäure wird sie zu Chinon oxydirt.

Diamidobenzole oder Phenylendiamine, $C_6H_4(NH_2)_2$.

(143) Von diesen erhielt Zinin zuerst die Metaverbindung, aber nicht rein, durch anhaltende Einwirkung von Ammoniumsulfid auf das gewöhnliche Dinitrobenzol und nannte sie Semibenzidam [5]), während Gerhardt ihr den Namen Azophenylamin gab. Rein gewann sie zuerst Hofmann durch Reduction des Dinitrobenzols mit Eisen und Essigsäure und beschrieb sie als α-Phenylendiamin, zum Unterschied von β-Phenylendiamin, welches er aus Paranitranilin erhalten hatte [6]). Ausser durch Reduction der Dinitrobenzole und Nitraniline entstehen die drei Diamidobenzole auch aus den sechs Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **186**, 128. [2]) Ibid. **177**, 82. [3]) Limpricht, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1349. [4]) Ibid. Pratesi u. Kopp, **4**, 978. [5]) Journ. prakt. Chem. **33**, 34. [6]) Jahresber. 1863, 421.

durch Abspalten von Kohlendioxid, wie Griess zeigte, welcher so zuerst die Orthoverbindung darstellte [1]).

Orthodiamidobenzol.

Dasselbe hat man, ausser den schon erwähnten Reactionen [2]), auch durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Parabromorthonitranilin erhalten [3]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen oder meist röthlichen Täfelchen, und aus Chloroform in quadratischen Tafeln, welche bei 102° bis 103° schmelzen (Hübner) und bei 252° (Griess) sieden.

Wirft man einen Krystall auf Wasser, so löst er sich unter äusserst lebhafter Rotation, welche noch auffallender ist, als die, welche Campher zeigt. Seine Isomeren und Homologen verhalten sich ebenso [4]).

Salzsaures Orthodiamidobenzol, $C_6H_4(NH_3Cl)_2$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in zu Strahlen vereinigten Nadeln. Setzt man Eisenchlorid zu seiner Lösung, so scheiden sich rubinrothe Nadeln aus [5]), welche die Formel $C_{24}H_{18}N_6O(ClH)_2 + 5H_2O$, haben [6]).

Versetzt man eine weingeistige Lösung der Base mit einem Tropfen einer Lösung von Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$, in heissem Eisessig und kocht kurze Zeit, so scheidet sich ein hellgelber, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag von Diphenylenchinoxalin, $C_{20}H_{12}N_2$, aus, welcher von concentrirter Salzsäure tief roth gefärbt wird. Man kann so noch 0·5 mg von Orthodiamidobenzol erkennen, wobei zu bemerken ist, dass Orthodiamidotoluol sich ebenso verhält [7]).

Fügt man eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit zu einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem Orthodiamidobenzol, so scheidet sich Amidoazophenylen als ölige, bald erstarrende Flüssigkeit aus:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + NO_2H = C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right>N + 2H_2O.$$

Dasselbe krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Toluol in perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei 98·5° schmelzen und von Eisenchlorid nicht verändert werden [8]).

Dicyanorthodiamidobenzol, $C_8H_8N_4$, entsteht beim Einleiten von Cyan in eine concentrirte, alkoholische Lösung von Orthodiamidobenzol:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} = C_6H_4\left<\begin{matrix}NH-C=NH\\|\\NH-C=NH\end{matrix}\right. .$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 201. [2]) Zincke u. Sintenis, ibid. 6, 123; Zincke u. Rinne, ibid. 7, 1374. [3]) Meyer u. Wurster, Ann. Chem. Pharm. 171, 63; Hübner, ibid. 209, 360. [4]) Gattermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1484. [5]) Griess. [6]) Rudolph, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2211. [7]) Hinsberg, ibid. 18, 1228. [8]) Ladenburg, ibid. 9, 221.

Es krystallisirt aus heissem Wasser in blassgelben, rhombischen Tafeln, welche leicht in Weingeist löslich sind, beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren und noch nicht bei 280° schmelzen[1]). Erhitzt man es mit Salzsäure auf 150°, so tritt folgende Reaction ein:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH-C=NH \\ | \\ NH-C=NH \end{matrix}\right. + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N=C.OH \\ | \\ N=C.OH \end{matrix}\right. + 2NH_3.$$

Das so gebildete Dioxychinoxylin wird später beschrieben.

Metadiamidobenzol.

(144) Diese Verbindung entsteht durch Reduction von Metanitranilin, Metadinitrobenzol[2]), Bromdinitrobenzol[3]) und von β-Dinitrobenzoësäure, aus der sich dabei Kohlendioxid abspaltet[4]). Ferner erhält man es durch Erhitzen von δ-Diamidobenzoësäure mit Baryt[5]). Hofmann fand es im Anilinöl[6]). Aus dem salzsauren Salz scheidet man es durch Erhitzen mit Aetzbaryt ab. Gewöhnlich bleibt es lange flüssig und erstarrt allmälig oder sofort, wenn man es mit einem Krystall der Base berührt, zu einer krystallinischen, in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslichen Masse, welche bei 63° schmilzt und bei 287° siedet. Seine Lösung reagirt alkalisch.

Salzsaures Metadiamidobenzol, $C_6H_4(NH_3Cl)_2$, wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung in concentrisch gehäuften Krystallen erhalten. Man benutzt es zur Gewinnung von Farbstoffen, und stellt es im Grossen dar, indem man zu einem Gemisch von Salzsäure und Dinitrobenzol etwas Zinn setzt, und wenn dasselbe gelöst ist, nach und nach Zink hinzufügt, welches metallisches Zinn niederschlägt, und das so aufs Neue wieder in Wirkung kommt. Wenn das Dinitrobenzol gelöst ist, setzt man concentrirte Salzsäure zu, um das chlorwasserstoffsaure Metadiamidobenzol zu fällen. Fabrikmässig erhält man es auch durch Reduction des Dinitrobenzols mit Eisen und Salzsäure und verarbeitet die so erhaltene Lösung direct auf Farbstoffe.

Setzt man zu der neutralen Lösung des Chlorids etwas Kaliumnitrit, so färbt sie sich je nach der Concentration gelb bis braun; diese Reaction ist so empfindlich, dass man damit noch weniger als 0·1 mg salpetrige Säure in 1 l Wasser nachweisen kann[7]). Es bildet sich dabei Triamidoazobenzol oder Phenylbraun.

Tetramethylmetadiamidobenzol, $C_6H_4N_2(CH_3)_4$, entsteht durch Erhitzen von Metadiamidobenzol mit Methylalkohol und Salzsäure

[1]) Bladin, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 672. [2]) Hofmann, Jahresber. Chem. 1861, 512; 1863, 422; Gerdemann, Zeitschr. Chem. 1865, 51. [3]) Zincke u. Sintenis, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 792. [4]) Wurster, ibid. 7, 149. [5]) Ambühl u. Wurster, ibid. 7, 214. [6]) Ibid. 7, 812. [7]) Griess, ibid. 11, 624.

auf 180° bis 190° und Zersetzung des Productes mit Natronlauge. Es ist eine eigenthümlich riechende, ölige Flüssigkeit, welche bei 256° siedet. Mit Methyljodid bildet es die Verbindung $C_6H_4N_2(CH_3)_5J$, welche beim Verdunsten der wässerigen Lösung in schönen Krystallen erhalten wird; dieselbe ist halb Ammoniumjodid und halb Amidobase und verbindet sich daher mit Säuren [1].

Nitrosotetramethylmetadiamidobenzol, $C_6H_3(NO)N_2(CH_3)_4$, entsteht, wenn man Natriumnitrit zur salzsauren Lösung der Tetramethylbase setzt. Man erhält so das salzsaure Salz $C_6H_3(NO)N_2(CH_3)_4ClH$, welches in lebhaft glänzenden, tief granatrothen, fast schwarzen Nadeln krystallisirt, die sich in reinem Wasser mit schön weinrother Farbe lösen. Setzt man etwas Natronlauge hinzu, so wird sie orangegelb, indem sich die freie Nitrobase bildet, die man mit Aether auszieht; nach dem Verdunsten desselben bleibt sie als tiefbraunes Oel, welches allmälig erstarrt. Mit Phenolen und Amidobasen bildet sie Farbstoffe von verschiedenen Nuancen [2].

Hexmethylorthodiphenylammoniumjodid, $C_6H_4N_2(CH_3)_6J_2$, erhielt Hofmann, neben den vorhergehenden Verbindungen, als Endproduct durch abwechselndes Behandeln von Metadiamidobenzol mit Methyljodid und Silberoxid; es bildet in Wasser leicht lösliche Blättchen [3].

Diphenylmetadiamidobenzol, $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$, erhält man durch Erhitzen von Resorcin mit Anilin, Calciumchlorid und etwas Zinkchlorid. Es löst sich leicht in Benzol und heissem Weingeist und krystallisirt in flachen Nadeln, welche bei 95° schmelzen. Sein salzsaures Salz, $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2(ClH)_2$, bildet zerfliessliche Nadeln. Löst man es in concentrirter Schwefelsäure und setzt etwas Salpetersäure hinzu, so entsteht erst eine gelbgrüne und dann blauviolette Färbung [4].

Metaphenylenoxaminsäure, $C_6H_4(NH_2)NH.C_2O_2.OH$, entsteht, wenn man Metadiamidophenol in eine siedende Oxalsäurelösung einträgt; sie ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nädelchen, welche erst bei hoher Temperatur unter Verkohlung schmelzen [5].

Paradiamidobenzol.

(145) Dasselbe ist durch analoge Reactionen wie seine Isomeren erhalten worden [6]. Man gewinnt es am besten durch Reduction von

[1] Wurster u. Morley, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1814. [2] Witt, ibid. 18, 877. [3] Hofmann, Jahresber. 1863, 422. [4] Calm, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2792. [5] Klusemann, ibid. 7, 1261. [6] Hofmann, loc. cit.; Zincke u. Rinne, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 871; Martins u. Griess, Zeitschr. Chem. 1866, 136; Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 201.

Paranitracetanilid mit Zinn und Salzsäure [1]). Um die freie Base darzustellen, destillirt man das salzsaure Salz mit wasserfreier Soda [2]). Es ist etwas in Wasser, leichter in Weingeist und Aether löslich, krystallisirt aus letzterem in Tafeln, welche bei 140° schmelzen, in Blättchen sublimiren und bei 267° sieden. Von seinen Isomeren unterscheidet es sich dadurch, dass es beim Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zu Chinon oxydirt wird.

Salzsaures Paramidobenzol, $C_6H_4(NH_3Cl)_2$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in Tafeln, die in Salzsäure kaum löslich sind. Chlorkalk fällt aus seiner Lösung Chinondichlorimid (§. 105).

Dimethylparadiamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$, entsteht durch Reduction von Nitrodimethylanilin oder Nitrosodimethylanilin [3]). Es ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei 41° und siedet bei 257°. Man benutzt es zur Darstellung von Farbstoffen und als empfindliches Reagenz auf Schwefelwasserstoff. Das dazu benutzte schwefelsaure Salz gewinnt man leicht aus Helianthin, $C_6H_4N(CH_3)_2 . N_2 . C_6H_4 . SO_3NH_4$, einem käuflichen Azofarbstoff, indem man es mit Ammoniumsulfid auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Orangefarbe verschwunden ist. Es zerfällt hierbei in das Ammoniumsalz der Sulfanilsäure und die Base, welche man mit Aether auszieht, die Lösung mit in Wasser aufgeschwemmtem Bleihydroxid schüttelt und zum Filtrat vorsichtig eine ätherische Lösung von Schwefelsäure setzt. Von der ausgeschiedenen breiigen Masse wird der Aether abgegossen und der Rückstand mit 4 bis 5 Thln. absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das Salz in feine Nadeln verwandelt hat, welche man nach dem Erkalten mit Alkohol auf dem Saugfilter wäscht und trocknet. Bringt man etwas in mit Salzsäure angesäuertes, schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, so entsteht eine prachtvoll blaue Färbung, indem sich Methylenblau bildet [4]).

Tetramethylparadiamidobenzol, $C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$, erhält man durch Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Salzsäure und Methylalkohol auf 170° bis 180°, und dann allmälig auf 200°. Es ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Weingeist löslich, krystallisirt in glänzenden, farblosen oder gelblichen Blättchen, schmilzt bei 51° und siedet bei 260°. Seine wässerige Lösung färbt sich an der Luft tief violett blau, ebenso die Salze auf Zusatz eines Oxydationsmittels, während Natriumnitrit es in essigsaurer Lösung in Nitrosotrimethylparadiamidobenzol, $C_6H_4N_2(CH_3)_3NO$, überführt, welches aus Wasser in grüngelben Blättchen krystallisirt, die bei 98° bis 99° schmelzen und Liebermann's Reaction geben. Zinn und Salzsäure verwandeln es in Trimethylparadiamidobenzol,

[1]) Horbrecker, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 920. [2]) Biedermann u. Ledoux, ibid. 7, 1531. [3]) Schraube, ibid. 8, 619; Weber, ibid. 10, 762; Wurster, ibid. 12, 522 u. 528. [4]) E. Fischer, ibid. 16, 2234.

$C_6H_4N_2(CH_3)_3H$, eine ölige Flüssigkeit, deren Salze mit schwachen Oxydationsmitteln eine prachtvoll rothviolette Färbung geben.

Setzt man Kaliumferricyanid zur Lösung der schwefelsauren Tetramethylbase, so fallen blaue Nädelchen, die den Kupferglanz des Indigos zeigen, aus; dieselben sind ein Ferrocyanid, $C_{10}H_{14}N_2 . Fe_2(CN)_6H_4$.

Mit Methyljodid bildet die Tetramethylbase die Verbindung $C_6H_4N_2(CH_3)_5J$, welche in Blättchen krystallisirt [1]).

Hexmethylparadiphenylammoniumjodid, $C_6H_4N_2(CH_3)_6J_2$, erhielt Hofmann durch abwechselnde Einwirkung von Methyljodid und Silberoxid auf Paradiamidobenzol; es krystallisirt ebenfalls in Blättchen (Hofmann).

Aethylparadiamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)NH(C_2H_5)$, und Diäthylparadiamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2$, sind aus Aethylanilin und Diäthylanilin durch die Nitrosoreaction erhalten worden und geben ebenfalls Farbstoffe [2]).

Diphenylparadiamidobenzol, $C_6H_4(NH . C_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen von Hydrochinon mit Anilin, Calciumchlorid und etwas Zinkchlorid und krystallisirt in glänzenden Blättern, welche bei 152° schmelzen. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure kirschroth bis fuchsinroth gefärbt [3]).

Acetparadiamidobenzol oder Amidacetanilid, $C_6H_4(NH_2)(NH . C_2H_3O)$, entsteht durch Reduction von Nitracetanilid mit Eisen und Essigsäure und krystallisirt aus heissem Wasser in Büscheln von langen, dünnen Nadeln, welche bei 161° schmelzen. Es ist eine einsäurige Base, deren Salze gut krystallisiren [4]).

Amidodiphenylamin, $NH(C_6H_5)C_6H_4 . NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Essigsäure und Zinkstaub auf Nitrodiphenylamin, Phenylamidoazobenzol, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH(C_6H_5)$, und Phenylamidoazosulfonsäure, deren Kaliumsalz im Handel unter dem Namen Tropaeolin OO, vorkommt. Das Product wird mit Wasser ausgezogen, mit Aetzkali übersättigt und mit Aether ausgezogen. Schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich schwefelsaures Amidodiphenylamin in feinen, silberglänzenden Blättchen aus. Setzt man Ammoniak zur heissen, wässerigen Lösung des Salzes, so krystallisirt beim Erkalten die Base in glänzenden Blättchen, die bei 61° schmelzen und sich an der Luft grau färben. Eisenchlorid färbt die Lösung seiner Salze roth, welche Farbe bald in Grün umschlägt, und bei grösserer Concentration entsteht ein grüner Niederschlag, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe löst [5]).

[1]) Wurster, loc. cit.; Wurster u. Schobig, ibid. **12**, 1807. [2]) Oehler, ibid. **14**, 553; Nietzki, ibid. **16**, 470. [3]) Calm, ibid. **16**, 2805. [4]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 343. [5]) Nietzki u. Witt, ibid. **12**, 1399.

Diamidodiphenylamin, $NH(C_6H_4.NH_2)_2$, bildet sich, neben Paradiamidobenzol, wenn man Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoff und Phosphor kocht [1]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in federartigen Blättchen, welche bei 158° schmelzen und eine Diazoverbindung liefern, welche durch kochenden Alkohol in Diphenylamin übergeführt wird. Bei der Oxydation liefert es Chinon, und Eisenchlorid färbt seine Lösung dunkelgrün.

Diphenylamin giebt zwei Dinitroverbindungen, von denen eine gelb gefärbt ist und bei der Reduction Diamidodiphenylamin liefert, während die rothe eine isomere, ölige Base liefert. (Nietzki und Witt).

Harnstoffderivate der Diamidobenzole [2]).

(146) Bringt man Lösungen der salzsauren Diamidobenzole mit Kaliumcyanat zusammen, so entstehen Phenylenharnstoffe:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{cases}.$$

Orthophenylendicarbamid ist leicht in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in zarten Nadeln, welche bei 290° schmelzen und in schillernden Blättchen sublimiren.

Metaphenylendicarbamid ist schwer in heissem Wasser und weniger in Weingeist löslich und bildet Krystalle, welche über 300° schmelzen und unter starker Zersetzung in sternförmig gruppirten Nadeln sublimiren [3]).

Paraphenylendicarbamid bildet silberglänzende Blättchen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich sind und sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Verkohlung zersetzen.

Mit Phenylisocyanat bilden die Diamidobenzole Verbindungen, welche beim Erhitzen in Anilin und Phenylenmoncarbamide zerfallen:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CO.NH.C_6H_5\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH\\NH\end{cases}CO + NH_2.C_6H_5.$$

Orthophenylencarbamid entsteht auch, wenn man Orthonitranilin mit Aethylchlorocarbonat erhitzt und das gebildete Nitrophenylurethan mit Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung verwan-

1) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1097. 2) Lellmann, Ann. Chem. Pharm. 221, 1; Lellmann u. Würthner, ibid. 228, 199. 3) Warder, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1180.

delt, welche in langen Nadeln krystallisirt, die bei 86° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen sich zersetzen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.CO.OC_2H_5\\ NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CO + HO.C_2H_5.$$

Orthophenylencarbamid krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es schwer löslich ist, und aus Weingeist in stark glänzenden Blättchen, welche bei 305° unter Bräunung schmelzen [1]).

Metaphenylencarbamid entsteht auch durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Metadiamidobenzol und ist ein weisses, amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das sich bei 300°, ohne zu schmelzen, anfängt zu bräunen. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° bis 170° zerfällt es in Kohlendioxid und Metadiamidobenzol [2]).

Paraphenylencarbamid ist ein braunes, unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen verkohlt.

Bringt man Lösungen der salzsauren Diamidobenzole mit Ammoniumthiocyanat zusammen, so erhält man die Thiocyanate der Basen, von denen das der Meta- und Paraverbindung beim Erhitzen in die isomeren *Phenylendithiocarbamide* übergehen, während das der Orthoverbindung in *Phenylenmonothiocarbamid* verwandelt wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_3SCN\\ NH_3SCN\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CS + CS\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. .$$

Die Diamidobenzole verbinden sich auch mit Phenylsenföl zu *Amidodiphenylthiocarbamiden*, von denen die Metaverbindung beim Erhitzen ohne Zersetzung schmilzt, während die zwei Isomeren, ohne zu schmelzen, Anilin abspalten:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.CS.NH.C_6H_5\\ NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CS + NH_2.C_6H_5.$$

Wir haben hier demnach auch ein Beispiel von Condensation in der Parareihe.

Orthophenylenthiocarbamid ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt aus Ammoniak in grossen, farblosen Blättern, welche gegen 290° unter Schwärzung schmelzen und einen Dampf geben, der sich zu schillernden Blättchen verdichtet, und eingeathmet, einen intensiv bitteren Geschmack erzeugt.

Orthamidodiphenylthiocarbamid bildet glänzende, farblose Prismen, welche leicht in Weingeist und Eisessig, schwer in Benzol und nicht in Aether löslich sind.

[1]) Rudolph, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1295. [2]) Wichler und Zimmermann, ibid. **14**, 2177.

Metaphenylendithiocarbamid ist schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in Alkalien, aus denen es durch Säuren in mikroskopischen Blättchen, welche bei 215° schmelzen, gefällt wird.

Metamidodiphenylthiocarbamid bildet ein gelbes, amorphes Pulver oder farblose Prismen, welche bei 147° bis 148° schmelzen und glasig erstarren.

Paraphenylenthiocarbamid bildet fast unlösliche, hellbraune, mikroskopische Blättchen, die bei 270° bis 271° schmelzen.

Paraphenylendithiocarbamid ist nicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich und krystallisirt aus wässerigem Ammoniak in kleinen Nadeln, welche bei 218° schmelzen.

Paramidodiphenylthiocarbamid krystallisirt aus Weingeist in zarten, röthlichen Prismen, welche bei 163° anfangen zusammenzusintern, wobei Anilin entweicht, dessen Menge sich bis 185° stark vermehrt.

Triamidobenzole, $C_6H_3(NH_2)_3$.

(147) Von diesen sind bis jetzt zwei bekannt.

α-Triamidobenzol (1:2:3) wurde durch trockene Destillation von Triamidobenzoësäure erhalten und ist eine röthlich oder bräunlich gefärbte krystallinische Masse, welche bei 103° schmilzt und bei 330° siedet. Es ist eine zweisäurige Base, deren Salze gut krystallisiren; löst man es in concentrirter Schwefelsäure und setzt eine Spur Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit erst blaugrün und dann schön dunkelblau [1]).

β-Triamidobenzol (1:2:4) entsteht durch Reduction des asymmetrischen Dinitranilins [2]), sowie durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitroazobenzolparasulfonsäure, $C_6H_3(NO_2)_2N{=}NC_6H_4SO_3H$ [3]). Es ist eine krystallinische Masse, die sich leicht roth färbt, bei 132° bis 133° schmilzt und gegen 340° siedet. Wie die vorhergehende Verbindung ist es eine zweisäurige Base, deren verdünnte Lösung von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat smaragdgrün gefärbt wird.

Amidophenole, $C_6H_4(NH_2)OH$.

(148) Dieselben entstehen bei der Reduction der Nitrophenole, sowie durch Erhitzen von Amidosalicylsäure, $C_6H_3(NH_2)(OH)CO_2H$, und

[1]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. **163**, 23. [2]) Salkowski, ibid. **174**, 265. [3]) Janowsky, Monatsh. Chem. **5**, 159.

deren Isomeren mit Aetzbaryt. Sie sind schwache Basen; ihre Halogensubstitutionsproducte dagegen verhalten sich dem Phenol ähnlich und sind um so stärkere Säuren, je mehr Wasserstoff ersetzt ist. Noch stärker wirkt auf die Weise der Eintritt von Nitroxyl.

Wie bei anderen Amidoverbindungen, kann auch in den Amidophenolen Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt werden. Charakteristisch für Orthoamidophenol ist, dass seine Säurederivate, wie auch die vieler anderer Orthoamidoverbindungen, leicht unter Verlust von Wasser in Anhydroverbindungen übergehen:

Acetylamidophenol	Aethenylamidophenol
$C_6H_4\begin{cases} NH.CO.CH_3 \\ OH \end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases} N \\ O \end{cases}C.CH_3$.

Orthoamidophenol erhielt Hofmann zuerst durch Einwirkung von Natriumsulfid auf Orthonitrophenol [1]); die Reduction findet leichter durch Zinn und Salzsäure statt [2]). Es krystallisirt in perlmutterglänzenden, rhombischen Blättchen, die bei 170° schmelzen und schon bei niedriger Temperatur sublimiren. Das salzsaure Salz ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in langen Nadeln.

Methylorthoamidophenat oder Orthoanisidin, $C_6H_4(NH_2)OCH_3$, entsteht durch Reduction von Orthonitroanisol, $C_6H_4(NO_2)OCH_3$ [3]) und ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die eigenthümlich riecht und bei 226·5° siedet. Mit Säuren bildet es Salze, welche gut krystallisiren. Methyljodid wirkt heftig auf es; bringt man beide Körper in einer Kältemischung zusammen, so entsteht Methylorthoanisidin, $C_6H_4(NH.CH_3)OCH_3$, eine Flüssigkeit, welche bei 218° bis 220° siedet [4]).

Trimethylorthoamidophenol oder Trimethyloxyphenylammoniumhydroxid, $HO.C_6H_4N(CH_3)_3OH$, entsteht, wenn man eine Lösung von salzsaurem Orthoamidophenol in Methylalkohol mit 3 Thln. Methyljodid versetzt, Kali bis zur stark alkalischen Reaction hinzusetzt und unter wiederholtem Zusatz von Kali stehen lässt, bis keine saure Reaction mehr eintritt [5]). Das so erhaltene jodwasserstoffsaure Salz wird durch frisch gefälltes Silberoxid zerlegt. Die Base ist leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich und krystallisirt in weissen Prismen, welche intensiv bitter schmecken. Erhitzt man sie auf 105°, so entsteht das Anhydrid:

$$C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_3 \\ | \\ O \end{cases}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **103**, 351. [2]) Cook u. Schmitt, Kekulé's Lehrb. 3, 61; Ber. deutsch. chem. Ges. **1**, 67. [3]) Mühlhäuser, Liebig's Ann. **207**, 235. [4]) Ibid. [5]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 246.

Unterwirft man letzteres der Destillation, so geht es in das isomere Orthodimethylamidoanisol, $CH_3O.C_6H_4N(CH_3)_2$, über, eine basische, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 210° bis 212° siedet (Griess, Mühlhäuser). Das entsprechende Orthodimethylamidophenol, $HO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, entsteht, neben Methylchlorid, bei der trockenen Destillation von salzsaurem Trimethylamidophenol und krystallisirt in rhombischen Prismen, welche bei 45° schmelzen und ein amorphes chlorwasserstoffsaures Salz bilden.

Methenylamidophenol, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle CH$, entsteht beim Erhitzen von Orthoamidophenol mit Ameisensäure. Es krystallisirt in schönen Prismen, schmilzt bei 30·5° und siedet bei 182·5° [1]).

Aethenylamidophenol, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$, bildet sich beim Erhitzen von Orthoamidophenol mit Essigsäureanhydrid und ist eine basische Flüssigkeit, welche bei 200° bis 201° siedet. Erhitzt man es mit verdünnten Säuren, so geht es in Acetylamidophenol, $HO.C_6H_4.NH(CO.CH_3)$, über [2]), welches auch durch Einwirkung von Zinn und Essigsäure auf Orthonitrophenol entsteht [3]). Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Blättchen, welche bei 201° schmelzen.

(149) Metamidophenol ist im freien Zustande nicht bekannt, da es ein sehr unbeständiger Körper ist. Sein chlorwasserstoffsaures Salz entsteht durch Reduction von Metanitrophenol mit Zinn und Salzsäure; es bildet harte, farblose Körner, deren wässerige Lösung sich bald unter Bräunung zersetzt [4]).

Paramidophenol erhielt Fritzsche durch Einwirkung von Essigsäure in Eisenfeile auf Paranitrophenol [5]). Am besten reducirt man jedoch letztere Verbindung mit Zinn und Salzsäure [6]). Es krystallisirt in farblosen Blättchen, welche sich rasch braun färben und unter Zersetzung bei 184° schmelzen [7]). Seine Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft rasch violett, und Oxydationsmittel führen es leicht in Chinon über [8]). Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in Prismen, welche leicht in Wasser löslich sind, und deren Lösung durch Chlorkalk erst violett und dann grün gefärbt wird (Lossen).

Methylparamidophenat oder Paranisidin, $C_6H_4(NH_2)OCH_3$, ist durch Reduction des Paranitranisols erhalten worden [9]) und bildet

[1]) Ladenburg, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1124. [2]) Ibid. **9**, 1524. [3]) Morse, ibid. **11**, 232. [4]) Bantlin, ibid. **11**, 2099. [5]) Ann. Chem. Pharm. **110**, 166. [6]) Cook u. Schmitt, Kekulé's Lehrb. **3**, 62. [7]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. **175**, 296. [8]) Körner, Jahresber. 1867, 23 u. 173; Schmitt, Journ. prakt. Chem. (2) **19**, 317; Andresen, ibid. **23**, 173. [9]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. **74**, 300; Brunck, Zeitschr. Chem. 1867, 205.

grosse, rhombische Tafeln; es schmilzt bei 55·5° bis 56·5° [1]) und siedet bei 245° bis 246° [2]). Sein chlorwasserstoffsaures Salz krystallisirt in langen Nadeln und färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Trimethylparamidophenol, $HO.C_6H_3N(CH_3)_3OH$, wird in ähnlicher Weise wie die Orthoverbindung erhalten, und krystallisirt in Blättchen oder Prismen. Bei der Destillation geht es in Paradimethylamidanisol, $CH_3O.C_6H_4N(CH_3)_2$, über, das aus Weingeist in rhombischen Blättchen krystallisirt (Griess).

(150) α-Nitramidphenol, $C_6H_3(NO_2)NH_2(OH)$, wird durch Reduction von α-Dinitrophenol erhalten [3]). Es krystallisirt mit einem Molecül Wasser in orangerothen Prismen, welche beim Erhitzen das Krystallwasser abgeben und dann bei 142° bis 143° schmelzen [3]).

β-Nitramidophenol krystallisirt in rothen Nadeln, welche bei 110° bis 111° schmelzen (Stuckenberg).

γ-Nitramidophenol entsteht beim Kochen von Nitrometadiamidobenzol mit Kalilauge und krystallisirt in gelbrothen Blättern, welche bei 133° bis 134° schmelzen [4]).

α-Dinitramidophenol, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2(OH)$. Durch Einwirkung von mit Wasser angerührtem Kalk oder Baryt auf ein Gemisch von Eisenvitriol und Pikrinsäure (Kohlenstickstoffsäure) erhielt Wöhler eine blutrothe Lösung und fand, dass dieselbe Salze einer eigenthümlichen krystallinischen Säure enthält, welche er reducirte Kohlenstickstoffsäure nannte [5]), und der Berzelius den Namen Hämatinsalpetersäure gab [6]). Durch Behandlung von Pikrinsäure mit Ammoniumsulfid gewann Girard eine ähnliche Verbindung, welche er Pikraminsäure nannte [7]), worauf Pugh zeigte, dass dieselbe mit Wöhler's Säure identisch ist und auch durch Einwirkung von Zinndichlorid auf Pikrinsäure entsteht [8]). Dieselbe Verbindung erhält man beim Nitriren von α-Nitroamidophenol (Stuckenberg). Um sie darzustellen, verdampft man eine weingeistige Lösung von Pikrinsäure mit einem Ueberschuss von Ammoniumsulfid, zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus und zersetzt das Filtrat mit Essigsäure [9]).

Pikraminsäure, $(OH:NO_2:NH_2:NO_2 = 1:2:4:6)$, krystallisirt in dunkelrothen Nadeln oder monoklinen Prismen, welche bei 165° schmelzen und deren wässerige oder alkoholische orangerothe Lösung durch Alkalien tiefer gefärbt wird.

Kaliumpikramat, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2(OK)$, krystallisirt in langen, rothen, rhombischen Tafeln.

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. 175, 324. [2]) Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1009. [3]) Stuckenberg, Liebig's Ann. 205, 66. [4]) Barbaglia, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1257. [5]) Pogg. Ann. 13, 488. [6]) Lehrb. 4, 675. [7]) Ann. Chem. Pharm. 88, 281; Jahresber. 1855, 535. [8]) Ann. Chem. Pharm. 96, 83. [9]) Lea, Jahresber. 1861, 637; Petersen, Zeitschr. Chem. 1868, 377.

Ammoniumpikramat, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2(ONH_4)$, bildet dunkel orangerothe Rhomboëder.

Silberpikramat, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2(OAg)$, ist ein amorpher, rother Niederschlag.

Methylpikramat oder Dinitranisidin, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2(OCH_3)$, erhielt Cahours durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniumsulfid auf Methylpikrat. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in dunkelvioletten Nadeln und verbindet sich wie Pikraminsäure mit Säuren zu unbeständigen Salzen.

β-Dinitroamidophenol, ($OH:NO_2:NH_2:NO_2$ = 1:4:6:2). Diese Verbindung, welche man auch Isopikraminsäure nennt, wurde aus Benzoylamidosalicylsäure, $C_6H_3(NH.C_7H_5)(OH)CO_2H$, erhalten, die in Eisessig gelöst und mit Salpetersäure erhitzt, unter Abspaltung von Kohlendioxid in Benzoylisopikraminsäure übergeht, welche beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzoësäure und Isopikraminsäure zerlegt wird. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in goldglänzenden Tafeln oder Nadeln, welche beim Trocknen braun werden, sich in Weingeist oder Wasser mit kirschrother Farbe lösen und unter Zersetzung bei 170° schmelzen.

Kaliumisopikramat, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2(OK)$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in blauschwarzen Nadeln [1]).

Diamidophenol, $C_6H_3(NH_2)_2OH$, entsteht durch Reduction des α-Dinitrophenols [2]) und ist im freien Zustande kaum bekannt, da es sich äusserst leicht zersetzt. Seine Salze krystallisiren gut; ihre wässerige Lösung bräunt sich rasch an der Luft und wird durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat tief dunkelroth gefärbt.

Triamidophenol, $C_6H_2(NH_2)_3OH$. Durch Einwirkung von Phosphorjodid und Wasser auf Pikrinsäure erhielt Lautemann ein Salz, das er Pikrammoniumjodid, $C_6H_3(NH_3J)_3$, nannte [3]), während Heintzel fand, dass durch Reduction der Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure sich salzsaures Triamidophenol, $C_6H_2(OH)(NH_3Cl)_3$, bildet, und Lautemann's Verbindung das entsprechende Hydrojodat ist [4]). Dem widersprach Gauhe [5]); aber Heintzel zeigte darauf, dass das Reductionsproduct der Pikrinsäure nicht Triamidobenzol, sondern Triamidophenol ist [6]). Dasselbe entsteht auch durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Pikramid [7]), wobei eine Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. Es ist im freien Zustande sehr unbeständig, und auch seine Salze oxydiren sich leicht; setzt man Eisenchlorid zu

[1]) Dabney, Amer. chem. Journ. 5, 20. [2]) Gauhe, Ann. Chem. Pharm. **147**, 66; Stuckenberg, ibid. **205**, 66; Hemilian, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 768. [3]) Ann. Chem. Pharm. **125**, 1. [4]) Zeitschr. Chem. 1867, 338. [5]) Ibid. 1868, 90. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. **1**, 111. [7]) Hepp, Ann. Chem. Pharm. **215**, 350.

ihrer verdünnten Lösung, so färbt sie sich tief blau, indem Amido-diimidophenol, $HO.C_6H_2(NH_2)\Big\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}$, entsteht, welches eine ein-säurige Base ist, deren chlorwasserstoffsaures Salz in braunen, blau-glänzenden Nadeln krystallisirt (Heintzel).

Amidodioxybenzole.

(151) Amidopyrocatechin, $C_6H_3(NH_2)(OH)_2$, erhält man durch Reduction von Nitropyrocatechin mit Zinn und Salzsäure; das chlorwasserstoffsaure Salz bildet lange, dunkel gefärbte Nadeln. Scheidet man die freie Base durch ein Alkali ab, so oxydirt sie sich sofort an der Luft und löst sich mit dunkelvioletter Farbe [1]).

Amidoresorcin, $C_6H_3(NH_2)(OH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitroresorcin [2]) und Phenylazoresorcin, $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2$ [3]). Die Chlorwasserstoffverbindung, $C_6H_7NO_2$, $ClH + 2H_2O$, krystallisirt in grossen, schiefen Prismen oder flachen Tafeln, welche, wenn das Licht durch die breiten Flächen fällt, farblos, aber von den schmalen Seiten betrachtet, olivenbräunlich erscheinen. An der Luft färben sie sich grünlich; setzt man Natronlauge zu der Lösung, so färbt sie sich intensiv blau, dann grün und endlich gelbbraun; Eisenchlorid bewirkt eine tiefbraune Färbung und dann einen fast schwarzen Niederschlag.

Diamidoresorcin, $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$, ist aus Dinitrosoresorcin [4]) (§. 88) und aus Phenyldisazoresorcin, $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$ [5]), erhalten worden. Die Salzsäureverbindung, $C_6H_8N_2O_2(HCl)_2$, ist ziemlich unbeständig; das schwefelsaure Salz, $2C_6H_8N_2O_2$, $SO_4H_2 + 3H_2O$, bildet schwer lösliche Nadeln; das durch Alkalien daraus abgeschiedene Diamidoresorcin zersetzt sich rasch unter Bräunung; suspendirt man aber das Salz in Chloroform, schüttelt mit einigen Tropfen Natronlauge und setzt dann viel Wasser zu, so färbt sich dasselbe kornblumenblau. Eisenchlorid erzeugt dieselbe Färbung, welche aber bald in ein schmutziges Braun übergeht.

Triamidoresorcin, $C_6H(NH_2)_3(OH)_2$, wurde aus Trinitroresorcin erhalten und ist im freien Zustande ebenfalls sehr unbeständig. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_6H_9N_3O_2(HCl)_3 + H_2O$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und daraus durch Salzsäure gefällt werden. An der Luft zersetzen sie sich unter Rothfärbung.

[1]) Benedikt, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 363. [2]) Weselsky, Ann. Chem. Pharm. **164**, 6. [3]) Meyer u. Kreis, Ber. deutsch chem. Ges. **16**, 1330. [4]) Fitz, ibid. **8**, 633. [5]) Liebermann u. Kostanecki, ibid. **17**, 881.

Amidodiimidoresorcin, $C_6H_7N_3O_2 + H_2O$, entsteht auf Zusatz von Eisenchlorid zur concentrirten Lösung der vorhergehenden Verbindung oder wenn man Luft durchleitet:

$$C_6H(OH)_2(NH_2)\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + O = C_6H(OH)_2(NH_2)\langle{}^{NH}_{NH} + H_2O.$$

Auf Zusatz von Ammoniak fällt die Verbindung in grünen, metallglänzenden Nadeln aus, welche in Weingeist unlöslich sind und sich in Kalilauge mit königsblauer Farbe lösen. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in prachtvollen, rothen Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind und durch Salzsäure daraus gefällt werden [1]). Erhitzt man es mit der Säure auf 170°, so entsteht Trioxychinon (§. 95).

Phloramin, $C_6H_3(NH_2)(OH)_2$ (1:3:5), entsteht durch Auflösen von Phloroglucin in Ammoniak, welche Reaction sehr bemerkenswerth ist, da bei anderen Phenolen der Austausch von Hydroxyl gegen Amid nur schwierig erfolgt. Es krystallisirt aus warmem Wasser in glimmerartigen Blättchen, welche sich im feuchten Zustande rasch bräunen, im trockenen aber sich nicht verändern, wodurch es sich vom Amidoresorcin unterscheidet, welches die Hydroxyle in derselben Stellung enthält. Phloramin schmeckt schwach zusammenziehend, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und reducirt Silberlösung erst beim Erwärmen. Seine Salze krystallisiren meistens gut.

Salzsaures Phloramin, $C_6H_7NO_2, HCl + H_2O$, bildet Nadeln oder Blättchen; das Nitrat, $C_6H_7NO_2, HNO_3$, krystallisirt in bronzefarbigen und das Sulfat, $(C_6H_7NO_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$, in gelblichen Nadeln [2]).

Amidodimethylhydrochinon, $C_6H_3(NH_2)(OCH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrodimethylhydrochinon [3]); viel besser aber gewinnt man es, wenn man zur alkoholischen Lösung Essigsäure setzt und Natriumamalgam nach und nach einträgt [4]).

Es krystallisirt aus warmem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen; aus heissem Benzol scheidet es sich in braunen Krystallen und aus Ligroïn in silberglänzenden Schuppen aus, welche in dicken Schichten bräunlichen Schimmer zeigen. Es zersetzt sich leicht, selbst im luftverdünnten Raume und verwandelt sich in eine schwarze Masse. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in weissen Nadeln, die an der Luft verwittern.

Die wässerige Lösung der Base reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung; erwärmt man sie mit Eisenchlorid, so scheiden sich grünliche Blättchen aus, welche sich in Wasser mit rother Farbe lösen.

[1]) Schreder, Ann. Chem. Pharm. **158**, 250. [2]) Hlasiwetz, ibid. **119**, 202. [3]) Mühlhäuser, ibid. **207**, 254; Margatti, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 71. [4]) Baessler, ibid. **17**, 2118.

Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid, $C_6H_3(OCH_3)_2N(CH_3)_3J$, entsteht, wenn man die Base mit Methyljodid und etwas Holzgeist auf 150° erhitzt. Es krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, welche bei 202° schmelzen, leicht in Wasser und schwer in Alkohol löslich sind. Durch Einwirkung von Wasser und Silberoxid erhält man das Hydroxid, welches stark alkalisch reagirt, in Wasser ungemein löslich ist und in durchsichtigen Nadeln krystallisirt; das Chlorid bildet weisse, leicht lösliche Nadeln, welche bei 172° schmelzen (Baessler).

Diamidodimethylhydrochinon, $C_6H_2(NH_2)_2(OCH_3)_2$, erhält man durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure in essigsaurer Lösung. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 169° schmelzen und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2O_2, HCl$ haben [1]).

Amidotrioxybenzole.

(152) Amidopyrogallol, $C_6H_2(NH_2)(OH)_3$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitropyrogallol; das chlorwasserstoffsaure Salz bildet bräunliche Nadeln, die beim Aufbewahren grauschwarz werden; seine Lösung wird bald dunkel und scheidet blaue Flocken aus; dampft man rasch ein, so scheidet sich eine dunkelblaue Masse ab, und aus der concentrirten Flüssigkeit krystallisiren verwachsene, kurze dunkle Prismen aus, welche sich in Wasser mit intensiv blauvioletter Farbe lösen; beim Aufbewahren werden sie schwarz und lösen sich dann nur theilweise mit brauner Farbe in Wasser. Schüttelt man die frisch bereitete Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Natronlauge, so nimmt sie eine intensiv blaue Farbe an, welche sich einige Zeit hält [2]).

Amidotetroxybenzole.

(153) Amidonitrotetroxybenzol, $C_6(NO_2)(NH_2)(OH)_4$, entsteht durch Reduction des Kaliumsalzes der Nitranilsäure (§. 99) mit einer salzsauren Lösung von Zinndichlorid, wobei es sich in langen, braunvioletten Nadeln ausscheidet. Seine Lösung in Kalilauge oder Potasche färbt sich an der Luft rasch schwarz, indem sich das entsprechende Chinon bildet.

Diamidotetroxybenzol, $C_6(NH_2)_2(OH)_4$. Um dasselbe zu erhalten, verfährt man wie bei der Darstellung der vorhergehenden Verbindung und setzt, sobald diese sich ausgeschieden hat, Zink zu, bis die Lösung farblos geworden ist, worauf man Chlorwasserstoff einleitet,

1) Kariof, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1676. 2) Barth, Monatsh. Chem. 1, 882.

welcher das Hydrochlorat, $C_6(NH_2.HCl)_2(OH)_4$, in langen Nadeln fällt. Die daraus abgeschiedene Base zersetzt sich rasch unter Braunfärbung; Salpetersäure oxydirt sie zu Trichinoyl (§. 116).

Amidoderivate des Chinons.

(154) Dichlordiamidochinon oder Chloranilamid, $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloranil [1]). Es bildet ein aus feinen Nadeln bestehendes, dunkelrothes, fast metallglänzendes Pulver, welches beim Erhitzen sublimirt und in Wasser, Weingeist, Aether und Ammoniak unlöslich ist. In alkoholischem Kali löst es sich mit violettrother Farbe und zerfällt beim Kochen damit in Ammoniak und Chloranilsäure. Seine violettrothe Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Wasser blau und von mehr weinroth, wobei die Verbindung wieder ausfällt.

Amidonitrodioxychinon, $C_6(NO_2)(NH_2)O_2(OH)_2$. Wenn man die Lösung von Amidonitrotetroxybenzol in Potasche genügend concentrirt, so scheidet sich das Salz $C_6(NO_2)(NH_2)O_2(OK)_2$ in langen, schwarzen, kupferglänzenden Nadeln ab. Auf Zusatz von Salzsäure zur schwarzen Lösung färbt sie sich gelb, und nach einiger Zeit krystallisirt die Verbindung $C_6(NO_2)(NH_2)O_2(OH)OK$ in kleinen orangerothen Prismen aus.

Diimidodioxychinon, $C_6(NH)_2O_2(OH)_2$, erhält man in fast schwarzen, grün schillernden Blättchen, auf Zusatz von Oxydationsmitteln oder Eisenchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Diamidotetroxybenzol:

$$C_6(OH)_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + 2\,Fe_2Cl_6 = C_6O_2(OH)_2\left\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}\right. + 2\,Fe_2Cl_4 + 4\,HCl.$$

Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich, ertheilt ihnen aber eine gelbrothe Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Zersetzung mit brauner Farbe; Salpetersäure oxydirt es zu Trichinoyl [2]).

Dianilidochinon oder Chinonanilid, $C_6H_2(NH.C_6H_5)_2O_2$, entsteht, wenn man Chinon mit Anilin und Weingeist kocht [3]), wobei sich, neben Hydrochinon, ein braunrother, in Wasser unlöslicher Körper bildet [4]):

$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,NH_2.C_6H_5 = C_6H_2(NH.C_6H_5)_2O_2 + 2\,C_6H_4(OH)_2.$$

1) Laurent, Berz. Jahresber. 25, 850; Knapp u. Schultz, Ann. Chem. Pharm. 210, 180. 2) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2092; Nietzki u. Benckiser, ibid. 18, 499. 3) Hofmann, Jahresber. Chem. 1863, 415; Wichelhaus, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 851. 4) Knapp u. Schultz, Ann. Chem. Pharm. 210, 178.

Es krystallisirt in rothbraunen, metallisch glänzenden Blättchen, welche sich in Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe lösen.

Chlordianilidochinon, $C_6HCl(NH.C_6H_5)_2O_2$, ist aus Trichlorchinon erhalten worden und bildet braune, metallisch glänzende Blättchen, welche sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen [1]).

Dichloranilidochinon, $C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2O_2$. Diese Verbindung, welche auch Chloranilanilid genannt wird, bildet sich beim Kochen von Chloranil mit Anilin und Weingeist (Hofmann; Knapp u. Schulz). Es ist nicht in Wasser, kaum in Alkohol, etwas leichter in siedendem Benzol und Eisessig löslich, aus welchem es in rechtwinkeligen, braunschwarzen Blättchen krystallisirt, die sich in Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe lösen.

Durch Einwirkung von Anilin auf eine weingeistige Lösung von Trichlorchinonchlorimid, $C_6HCl_3O(NCl)$, entsteht eine Verbindung, welche wahrscheinlich identisch mit Dichloranilidochinon ist. Sie krystallisirt aus heissem Benzol in gelbbraunen, etwas metallisch glänzenden Blättchen, welche sich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen [2]).

Die drei vorhergehenden Verbindungen gehen durch Reduction in die entsprechenden Hydrochinonderivate über, welche sich an der Luft wieder rasch oxydiren.

(155) Trichlorchinondimethylanilenimid, $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O$, nennen Schmitt und Andresen eine Verbindung, welche auf Zusatz von Dimethylanilin zu einer warmen, alkoholischen Lösung von Trichlorchinonchlorimid entsteht:

$$C_6HCl_3O.NCl + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6HCl_3O.NC_6H_4.N(CH_3)_2 + HCl.$$

Die Flüssigkeit färbt sich tief blau, und nach einigen Stunden scheiden sich zolllange Nadeln aus, welche goldgrün erscheinen, wenn der auffallende Lichtstrahl mit der Längsaxe in eine Ebene, und tief roth, wenn er senkrecht darauf fällt. Sie sind sehr elastisch und zähe, deshalb schwer zu pulvern und geben einen himmelblauen Strich. In heissem Wasser lösen sie sich spurweise mit blauer Farbe; in kaltem Weingeist sind sie schwer, in heissem leichter und in Aether und Benzol leicht mit grünblauer Farbe löslich.

Durch Reduction geht die Verbindung in Trichlordimethylanilenamidophenol, $C_6HCl_3(OH)NH.C_6H_4N(CH_3)_2$, über, das aus heissem Alkohol in schönen weissen Prismen krystallisirt, welche bei 138° bis 139° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmelzen. Als Phenol löst es sich in Alkalien; die Lösungen absorbiren rasch Sauerstoff und es entsteht wieder das Chinonimid. Dagegen giebt es mit Säuren beständige Salze, welche gut krystallisiren.

[1]) Neuhöfer u. Schultz, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1793; Knapp u. Schultz. [2]) Schmitt u. Andresen, Journ. prakt. Chem. [2] **24**, 426.

Dianilidochinonanilid, $C_6H_2(NH.C_6H_5)_2O(NC_6H_5)$, entsteht, wenn man einen Theil Chinon und zwei Theile Anilin in zwanzig Theilen heissem Eisessig löst und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Anilid in braunrothen Nadeln ab, welche bei 202° bis 203° schmelzen und sich in Schwefelsäure mit blutrother Farbe lösen. Mit Säuren bildet es Salze, die sehr leicht löslich und daher schwer rein zu erhalten sind.

Anilidoxychinonanilid, $C_6H_2O(NC_6H_5)(NH.C_6H_5)OH$. Der Methyläther desselben entsteht, wenn man die vorhergehende Verbindung mit Schwefelsäure und Methylalkohol erwärmt:

$$C_6H_2O(NC_6H_5)\left\langle\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + HO.CH_3$$

$$= C_6H_2O(NC_6H_5)\left\langle\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ OCH_3 \end{matrix}\right. + C_6H_5.NH_2.$$

Er krystallisirt in grossen, braunrothen Blättern, welche bei 188° bis 189° schmelzen und bildet mit Säuren leicht lösliche, meistens blau gefärbte Salze. Das Platinichlorid erhält man beim Verdunsten der Lösung in dunkeln, glänzenden Blättchen, und das Pikrat bildet kleine, glänzende, braunviolette Krystalle.

Der Aethyläther krystallisirt in rothen Blättchen oder Prismen, welche bei 134° schmelzen.

Indem man die Aether mit sehr verdünntem, alkoholischem Kali zersetzt, erhält man das freie Anilidoxychinonanilid, welches in metallisch glänzenden Schuppen krystallisirt, die ein grünes Pulver geben und schwer in Weingeist, aber leicht in Essigsäure löslich sind. Es bildet leicht lösliche Salze; die des Kaliums und Natriums krystallisiren in braunen, seideglänzenden Nädelchen.

Anilidoxychinon, $C_6H_2O_2(NH.C_6H_5)OH$, entsteht, wenn man die vorige Verbindung mit verdünnter Kalilauge so lange erwärmt, bis die anfangs dunkelrothe Lösung heller geworden ist. Säuren fällen es als blauen, krystallinischen Niederschlag, welcher leicht in heissem Weingeist und in Eisessig löslich ist, sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe löst und durch Wasser wieder abgeschieden wird. Es bildet leicht lösliche Alkalisalze.

Wenn Dianilidochinonanilid mit weingeistiger Kalilauge erwärmt wird, so bildet sich die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_3$, welche in kleinen, rothen Nadeln krystallisirt, die bei 191° bis 192° schmelzen, in Alkohol und Benzol leicht löslich sind, sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen und Metallsalze bilden. Ihre Constitution wird durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt [1]:

[1]) Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 785.

Anilidodioxychinonanilid

$$C_6HO(NC_6H_5)\left\langle\begin{matrix}OH\\NH.C_6H_5\\OH\end{matrix}\right.$$

Dianilidoxychinon

$$C_6HO_2\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_5\\OH\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right. .$$

Dioxyanilidochinon, $C_6H_2(NH.C_6H_4.OH)_2O_2$, bildet sich, wenn man Chinon zu einer heissen, salzsauren Lösung von Paramidophenol setzt. Es krystallisirt in violettbraunen, glänzenden Blättchen, welche nicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aber in Alkalien leicht löslich sind.

Orthamidophenol giebt keine analoge Verbindung, sondern das Chinon wirkt als Oxydationsmittel:

$$4C_6H_7NO + 5C_6H_4O_2 = C_{24}H_{18}N_4O_4 + 5C_6H_4(OH)_2.$$

Um das so gebildete Condensationsproduct darzustellen, setzt man 4 bis 4·5 Thle. Chinon zu einer heissen, concentrirten, alkoholischen Lösung von Orthamidophenol. Beim Erkalten scheidet es sich in kleinen, violetten Nädelchen ab, welche bei 250° schmelzen und bei höherer Temperatur in kleinen, glänzenden, rothen Nadeln sublimiren, die in Weingeist und Benzol schwer und in Anilin leichter löslich sind. Säuren lösen es mit tiefrother Farbe.

Das chlorwasserstoffsaure Salz $C_{12}H_{18}N_2O_4(HCl)_2$ krystallisirt in cantharidengrünen, verzweigten Nadeln und bildet mit Metallchloriden leicht Doppelsalze. Das Sulfat ist ein grünes krystallinisches Pulver; das Oxalat krystallisirt in grünen, und das Pikrat in stahlblauen, grünschillernden Nadeln.

Kocht man die Base mit Acetanhydrid, so entsteht die Verbindung $C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2N_4O_4$, die in gelbbräunlichen Nadeln oder Blättchen krystallisirt, welche bei 285° schmelzen.

Orthamidophenolmethyläther, $NH_2.C_6H_4.OCH_3$, reagirt mit Chinon analog dem Anilin und Paramidophenol, indem Orthodimethoxyanilidochinon, $C_6H_2(NH.C_6H_4.OCH_3)_2O_2$, entsteht, welches in rothvioletten Nadeln krystallisirt, die bei 230° schmelzen und sich in Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Auf Acetorthamidophenol, $C_6H_4(OH)NH(C_2H_3O)$, dagegen wirkt Chinon nicht ein, woraus hervorgeht, dass bei der Bildung der Base aus Orthamidophenol das Hydroxyl und das Amid betheiligt sind [1]).

Thioamidoverbindungen.

(156) Thioanilin oder Diamidophenylsulfid, $S(C_6H_4.NH_2)_2$, entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel auf 150° bis 160°:

$$2C_6H_5.NH_2 + 2S = S\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right. + H_2S.$$

[1]) Zincke u. Hebebrand, Ann. Chem. Pharm. 226, 60.

Die Reaction geht rascher voran, wenn man allmälig Bleiglätte zusetzt, um den gebildeten Schwefelwasserstoff zu entfernen [1]).

Thioanilin wird auch erhalten, wenn man Phenylsulfid in concentrirter Salpetersäure löst und das Nitroproduct der Reduction unterwirft [2]). Es ist wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in langen, dünnen, geruchlosen Nadeln, welche bei 105^0 schmelzen.

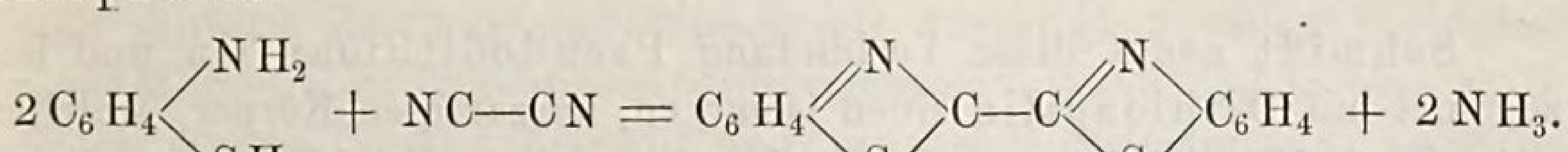
Salzsaures Thioanilin, $C_{12}H_{12}N_2S(HCl)_2 + 2H_2O$, ist leicht in Wasser, schwer in Salzsäure und Weingeist löslich und krystallisirt in glänzenden Prismen oder Nadeln.

Schwefelsaures Thioanilin, $C_{12}H_{12}N_2S, SO_4H_2 + H_2O$, ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und fast nicht in Weingeist löslich und bildet kurze Prismen oder spiessige Nadeln.

Oxalsaures Thioanilin, $C_{12}H_{12}N_2S, C_2H_2O_4$, krystallisirt in feinen, auch in heissem Wasser nicht leicht löslichen Nadeln.

Die Lösungen der Salze reagiren sauer, und färben, auch wenn stark verdünnt, Fichtenholz schön orangefarben. Erwärmt man sie mit Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv violette oder blaue Färbung. Erhitzt man Thioanilin mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine farblose Lösung, welche sich bald tiefblau und schliesslich violett färbt. Giesst man die blaue Flüssigkeit in Wasser, so entsteht eine prachtvoll rothe Lösung.

Orthamidothiophenol, $C_6H_4(NH_2)SH$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Orthonitrobenzolsulfonchlorid [3]). Es siedet bei 234^0 und erstarrt in der Kälte zu Nadeln, welche bei 26^0 schmelzen. Leitet man Cyan in seine alkoholische Lösung, so entsteht Oxalamidothiophenol:



Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man etwas Phosphoroxychlorid zu einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in Orthoamidothiophenol setzt, sowie beim längeren Erhitzen von Acetanilid mit Schwefel, wobei sich noch andere nicht näher untersuchte Producte bilden und man nur 30 Proc. Ausbeute erhält. Trotzdem eignet sich letztere Reaction am besten zur Darstellung des Oxalamidothiophenols, welches in glänzenden Blättern krystallisirt, die gegen 300^0 schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Es destillirt fast unzersetzt und zerfällt beim Erhitzen mit Aetzkali auf 200^0 glatt in Oxalsäure und Orthamidothiophenol, weshalb man letzteres am einfachsten aus Acetanilid darstellt [4]).

[1]) Merz u. Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 384. [2]) Krafft, ibid. 7, 384. [3]) Hofmann, ibid. 13, 19. [4]) Ibid. 13, 1223.

Metamidothiophenol ist durch Reduction von Metanitrobenzolsulfonchlorid erhalten worden. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche nach Champignons riecht[1]; sein Hydrochlorat, $C_6H_4(SH)NH_2, ClH$, ist leicht in Wasser löslich und bildet glänzende, zu Warzen vereinigte Krystalle, die bei 232⁰ schmelzen und beim stärkeren Erhitzen sublimiren[2].

Orthodiamidophenyldisulfid, $S_2(C_6H_4.NH_2)_2$, entsteht durch Oxydation des Orthamidothiophenols an der Luft, oder rascher auf Zusatz von Eisenchlorid zu seiner salzsauren Lösung. Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus heissem Weingeist in Blättchen, welche bei 93⁰ schmelzen. Sein chlorwasserstoffsaures Salz bildet Blättchen, die in salzsäurehaltigem Wasser sehr schwer löslich sind; leitet man Schwefelwasserstoff in seine Lösung, so entsteht wieder Amidothiophenol (Hofmann):

$$\begin{matrix} S.C_6H_4.NH_2 \\ | \\ S.C_6H_4.NH_2 \end{matrix} + H_2S = 2HS.C_6H_4.NH_2 + S.$$

Paradiamidophenyldisulfid, $S_2(C_6H_4.NH_2)_2$. Erhitzt man Acetanilid mit Chlorschwefel auf 100⁰, so entstehen Dithioacetanilid, $S_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$, und Trithioacetanilid, $S_3(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$, welche beide aus Eisessig in Blättchen krystallisiren. Erhitzt man das erstere mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich schwefelsaures Paradiamidophenyldisulfid, $S_2(C_6H_4.NH_2)_2SO_4H_2 + 2H_2O$, das in sehr feinen Nädelchen krystallisirt und durch Zersetzen mit Alkalien die freie Base liefert, welche in heissem Wasser wenig löslich ist und daraus in langen, dünnen, glasglänzenden, grünlichen Nadeln krystallisirt, die bei 78⁰ bis 79⁰ schmelzen.

Schmidt nennt diese Verbindung Pseudodithioanilin und bezeichnet mit Dithioanilin einen isomeren, harzartigen Körper, welcher sich durch Einwirkung von Bromschwefel auf Anilin bildet und ebenfalls basische Eigenschaften hat[3].

(157) Thiodiphenylamin, $S(C_6H_4)_2NH$, bildet sich beim Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel auf 250⁰ bis 300⁰ und krystallisirt aus heissem Weingeist in gelblichen, glänzenden Blättern, welche bei 180⁰ schmelzen, bei höherer Temperatur fast unzersetzt destilliren und zu einer grossstrahligen Masse erstarren[4]. Mässig concentrirte Salpetersäure führt es in Nitrodiphenylaminsulfoxid, $SO(C_{12}H_7.NO_2)NH$, über welches noch nicht rein erhalten wurde, wohl aber die daraus gewonnene folgende Verbindung:

[1]) Glutz u. Schranck, Journ. prakt. Chem. [2] 2, 223. [2]) Biedermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1674. [3]) Ibid. 11, 1168. [4]) Bernthsen, ibid. 16, 2896.

Amidothiodiphenylamin, $S(C_{12}H_7.NH_2)NH$, entsteht, wenn man die Nitroverbindung mit Zinndichlorid und Salzsäure unter Zusatz von Zinn behandelt, sowie auch beim Erhitzen von Amidodiphenylamin mit Schwefel:

$$HN\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 - NH_2 \end{cases} + 2S = HN\begin{cases} C_6H_4 \\ C_6H_3 - NH_2 \end{cases}\!\!>S + H_2S.$$

Es ist wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in atlasglänzenden Blättchen. Eisenchlorid oxydirt es in salzsaurer Lösung zu Imidothiodiphenylimid, $C_{12}H_8N_2S$, das ein violettrother Farbstoff ist, welcher später näher beschrieben wird. Weingeistiges Ammoniumsulfid reducirt es wieder zu Amidothiodiphenylamin, welches man so am besten rein erhält [1]).

Rauchende Salpetersäure führt Thiodiphenylamin in zwei isomere Dinitrodiphenylaminsulfoxide, $SO(C_6H_3.NO_2)_2NH$, über [2]).

α-Dinitrodiphenylaminsulfoxid scheidet sich aus der Lösung bald in hellgelben Kryställchen ab, die in Weingeist fast nicht und in Eisessig schwer löslich sind; aus heissem Anilin krystallisirt es in gelbrothen Nädelchen oder kleinen Prismen.

β-Dinitrodiphenylaminsulfoxid wird aus der salpetersauren Lösung durch Wasser gefällt und bildet nach dem Auskochen mit Weingeist ein schön hellgelbes Pulver.

Beide Verbindungen werden durch Zinn und Salzsäure, indem auch der Sauerstoff des Sulfoxids entfernt wird, zu den entsprechenden Diamidothiodiphenylaminen, $S(C_6H_3.NH_2)_2NH$, reducirt, welche, sowie die durch Oxydation daraus leicht entstehenden Farbstoffe, ebenfalls später zu besprechen sind. Es mag hier nur erwähnt werden, dass man mittelst der Farbstoffbildung mit Leichtigkeit selbst Bruchtheile eines Milligramms Thiodiphenylamin nachweisen kann, indem man zu der Probe einige Tropfen Eisessig und rauchende Salpetersäure setzt und mit Wasser die gebildeten Nitroverbindungen fällt, welche man mit einer salzsauren Lösung von Zinndichlorid zum Kochen erhitzt, aus der farblosen Lösung das Zinn mit Zink fällt und einen Ueberschuss von Ammoniak zusetzt; die Lösung färbt sich dann an der Luft bald intensiv violett. Statt Ammoniak kann man auch Eisenchlorid zusetzen, wodurch in verdünnter Lösung eine reine, tiefviolette Färbung entsteht und in concentrirter sich ein rothvioletter Niederschlag bildet.

Methylthiodiphenylamin, $S(C_6H_4)_2NCH_3$, entsteht durch Erhitzen von Thiodiphenylamin mit Methyljodid und Holzgeist und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, prachtvollen Prismen, welche bei 99·3° schmelzen. Kaliumpermanganat oxydirt es in kochender, wässeriger Lösung zu Methyldiphenylaminsulfon, $SO_2(C_6H_4)_2NCH_3$, das

1) Bernthsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2857. 2) Ibid. **17**, 611.

aus Weingeist in kleinen, an einander gereihten Spiessen krystallisirt, welche gegen 222° schmelzen. Gleich anderen Sulfonen hat es weder basische noch saure Eigenschaften; erhitzt man es mit Schwefelsäure zum Sieden, so erhält man eine königsblaue Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser in Bräunlichviolett übergeht.

Dinitromethyldiphenylaminsulfoxid, $SO(C_6H_3.NO_2)_2NCH_3$, entsteht durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure und ist in Eisessig leichter löslich als die Dinitrodiphenylaminsulfoxide, löst sich aber nicht, wie diese, in verdünnten Alkalien, da der gegen Metalle austauschbare Imidwasserstoff fehlt. Durch Reduction geht es in Diamidomethylthiodiphenylamin, $S(C_6H_3.NH_2)_2NCH_3$, über, welches sich rasch zu einem blaugrünen, sehr unbeständigen Farbstoff oxydirt [1]).

Aethylthiodiphenylamin, $S(C_6H_4)_2NC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen, weissen Prismen, welche bei 102° schmelzen.

Acetylthiodiphenylamin, $S(C_6H_4)_2NC_2H_3O$, erhält man durch Erhitzen von Thiodiphenylamin mit Acetanhydrid in dicken, farblosen Krystallen, welche in Weingeist schwer löslich sind und daraus in dünnen, langen, glitzernden Prismen krystallisiren.

Diazoderivate des Benzols.

(158) Die Bildung und die Constitution dieser wichtigen Verbindungen sind schon in der Einleitung besprochen worden. Man benutzt sie sehr häufig im Laboratorium sowohl, als in der Werkstätte zur Darstellung von Substitutionsproducten, Azofarben u. s. w. Für diese Zwecke ist es in den meisten Fällen nicht nothwendig, reine Diazosalze zu bereiten, sondern eine Lösung derselben ist genügend. So erhält man die des Chlorids, indem man zu einer abgekühlten, verdünnten Lösung von einem Molecül Anilin und zwei Molecülen Salzsäure eine Natriumnitritlösung unter Umrühren zufliessen lässt, bis freie salpetrige Säure auftritt, welche man am Geruch und durch darüber gehaltenes Kaliumjodidstärkepapier leicht erkennen kann. Man kann so Nitrit oder Anilin in Lösung bis auf einige Procent genau bestimmen [2]).

Versetzt man die Lösung mit starker Salzsäure und erhitzt, so erhält man ein Gemisch von Phenol und Chlorbenzol [3]). Lässt man aber die Flüssigkeit in eine beinahe bis zum Sieden erhitzte, salzsaure Lösung von Cuprochlorid einfliessen, so entsteht reines Chlorbenzol [4]). In ähnlicher Weise hat Sandmeyer die Amidogruppen des Metanitroanilins, Orthamidophenols, Paradiamidobenzols und Metadiamidobenzols direct durch Chlor ersetzt [5]).

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2854. [2]) Nietzki, ibid. **17**, 1351.
[3]) Gasiorowsky u. Wayss, ibid. **18**, 337. [4]) Sandmeyer, ibid. **17**, 1633.
[5]) Ibid. **17**, 2650.

Statt der Lösung des Diazobenzolchlorids wendet man auch häufig die des Nitrats oder Sulfats an, welche man in ähnlicher Weise erhält. Kocht man die Sulfatlösung, so erhält man reines Phenol, und mittelst dieser Reaction lassen sich auch andere Amidobasen glatt in Phenole überführen [1]).

Diazobenzolchlorid, $C_6H_5N_2Cl$, ist nur in Lösung bekannt; setzt man Salzsäure und Zinnchlorid zu der concentrirten, so scheidet sich das Doppelsalz $(C_6H_5N_2Cl)_2SnCl_4$ in weissen, undeutlichen Blättchen aus, die in Alkohol und namentlich Aether nur sehr schwer löslich sind, dagegen leicht in lauwarmem Wasser, aus dem concentrirte Salzsäure sie wieder abscheidet. Die trockene Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen unter lebhaftem Geräusch, und kocht man sie mit Wasser, so entsteht Phenol. Längere Zeit an der Luft aufbewahrt, erleidet die Verbindung eine Umsetzung, wobei sie, wie es scheint, zum grössten Theil in Paradiphenol, $HO.C_6H_5.C_6H_5.OH$, verwandelt wird [2]).

Diazobenzolbromid, $C_6H_5N_2Br$, erhält man durch Zusatz von Brom zu einer ätherischen Lösung von Diazoamidobenzol:

$$C_6H_5N{=}N{-}NH.C_6H_5 + 3Br_2 = C_6H_5N{=}NBr + C_6H_2Br_3.NH_2 + 2HBr.$$

Hierbei bleibt Tribromanilin in Lösung, während das Bromid sich in perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidet, welche im trockenen Zustande höchst explosiv sind. Schüttelt man seine wässerige Lösung mit Silberchlorid, so erhält man eine Lösung von reinem Diazobenzolchlorid.

Diazobenzolperbromid, $C_6H_5NBr{-}NBr_2$, bildet sich, wenn man Bromwasserstoff und Brom zu einer Lösung des Nitrats setzt. Es scheidet sich als braunes Oel aus, das mit Aether gewaschen zu grossen, gelben Blättern erstarrt. Im trockenen Zustande ist es ziemlich beständig; in Berührung mit Wasser oder Aether, in denen es unlöslich ist, oder Alkohol, welcher etwas löst, zersetzt es sich rasch. Beim Erhitzen verpufft es heftig; erhitzt man es mit wasserfreier Soda oder kocht es mit absolutem Alkohol, so bildet sich Brombenzol, welches man auch durch die Diazoreaction aus Anilin in folgender Weise erhält. Man erhitzt eine Lösung von 12·5 Kupfervitriol, 36 g Kaliumbromid und 11 g Schwefelsäure vom specif. Gew. 1·8 in 80 g Wasser mit 20 g Kupferspänen bis nahe zur Entfärbung, worauf man 9·3 g Anilin zusetzt, fast bis zum Kochen erhitzt und eine Lösung von 7 g Natriumnitrit eintropfen lässt. Man erhält so 9 g Brombenzol (Sandmeyer).

(159) Diazobenzolnitrat, $C_6H_5.N_2.NO_3$, wurde zuerst von Griess erhalten und als Ausgangspunkt für andere Diazobenzolverbindungen benutzt [3]). Um es darzustellen, leitet man die aus Arsentrioxid und

[1]) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1074. [2]) Griess, ibid. 18, 965.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 39.

Salpetersäure sich bildenden salpetrigen Dämpfe langsam in einen mit Eis gekühlten Brei von salpetersaurem Anilin und Wasser, bis sich auf Zusatz von Kalilauge zu einer Probe des Products kein Anilin mehr abscheidet. Man filtrirt dann von einem braunen Harze ab, das sich gewöhnlich bildet, und setzt Alkohol und Aether zum Filtrat, wodurch Diazobenzolnitrat in langen, weissen Nadeln ausgeschieden wird. Es ist leicht in Wasser, weniger in Alkohol und nicht in Aether löslich und explodirt, wenn trocken, beim gelinden Erhitzen oder durch Schlag noch heftiger als Knallquecksilber oder Jodstickstoff.

Tropft man seine kalt gesättigte Lösung in concentrirtes Ammoniak, so entsteht, neben Diazoamidobenzol und einem amorphen braunrothen Körper, $C_{18}H_{24}N_2O$, die Verbindung $C_{12}H_{13}N_5O$, welche beim Verdampfen ihre intensiv gelb gefärbte Lösung an der Luft in schönen, gelben Prismen krystallisirt, die noch leichter und heftiger als das Nitrat explodiren. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie unter Bildung von Phenol und Anilin:

$$C_{12}H_{13}N_5O = C_6H_6O + C_6H_7N + 2N_2.$$

Saures Diazobenzolsulfat, $C_6H_5N_2SO_4H$, erhält man auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der wässerigen Lösung des Nitrats. Man entfernt die Salpetersäure und überschüssige Schwefelsäure durch Waschen mit Alkohol und Aether und lässt über Schwefelsäure verdunsten, wobei sich etwas Phenol und freie Schwefelsäure bilden, welche man durch absoluten Alkohol entfernt. Man löst dann die Krystalle in der geringsten Menge Wasser, setzt Weingeist und Aether zu und lässt die wässerige Schicht wieder verdunsten.

Diazobenzolsulfat krystallisirt in weissen Prismen, die sich an der Luft zersetzen und zerfliessen. Beim Erhitzen verpufft es gegen 100°.

Diazobenzolplatinichlorid, $C_6H_5N_2PtCl_6$, erhält man auf Zusatz von salzsaurem Platinchlorid zu der Lösung eines Diazobenzolsalzes in schönen gelben Prismen, welche schwer in Wasser und nicht in Weingeist löslich sind. Glüht man es mit Soda, so entsteht Chlorbenzol.

Diese Reaction benutzt man, um die Amidogruppe durch Chlor zu ersetzen; wie oben erwähnt, erreicht man dieses einfacher durch Sandmeyer's Methode.

Diazobenzolaurichlorid, $C_6H_5N_2AuCl_4$, krystallisirt aus warmem Alkohol in prächtigen, goldglänzenden Blättchen, welche in Wasser nicht löslich sind.

Diazobenzolcyanid, $C_6H_5N_2CN + HCN$, bildet sich auf Zusatz des Sulfats zu einer abgekühlten Lösung von Kaliumcyanid und krystallisirt in orangegelben Prismen, welche bei 69° schmelzen und sehr zersetzlich sind [1]).

[1]) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1638.

Diazobenzolpikrat, $C_6H_5N_2OC_6H_2(NO_2)_3$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher in Wasser, Weingeist, Aether und Benzol unlöslich ist [1]).

Diazobenzolkaliumsulfonat, $C_6H_5N_2SO_3K$, bildet sich, wenn man Diazobenzolnitrat in eine abgekühlte, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit einträgt und Kalilauge zusetzt, wobei sich die Verbindung in gelben Krystallen ausscheidet, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Wie alle Diazoverbindungen giebt es mit Phenol und Schwefelsäure Liebermann's Reaction (§. 107) [2]). Durch Reductionsmittel wird es in Kaliumphenylhydrazinsulfonat, $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K$, übergeführt.

(160) Diazobenzolsulfonsäuren entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Anilinsulfonsäuren nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\langle{NH_2 \atop SO_3H} + NO_2H = C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N + 2H_2O.$$

Wie man aus ihrer Formel sieht, sind sie keine Säuren, sondern als Salze des Diazobenzols zu betrachten.

Metadiazobenzolsulfonsäure bildet kleine, röthlichgelbe Säulen, die leicht in Wasser löslich sind und sich damit bei 60^0 stürmisch, unter Bildung von Metaphenolsulfonsäure zersetzen. Von kochendem, absolutem Alkohol wird sie nicht angegriffen, und im trockenen Zustande verpufft sie heftig beim Erhitzen [3]).

Paradiazobenzolsulfonsäure wurde zuerst von Schmitt erhalten [4]). Um sie darzustellen, löst man Sulfanilsäure (Paramidobenzolsulfonsäure) in verdünnter Natronlauge, setzt etwas mehr als die erforderliche Menge Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemisch in abgekühlte verdünnte Schwefelsäure, wobei sich die Diazoverbindung in weissen Krystallen ausscheidet [5]), welche in kaltem Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Wasser von 60^0 bis 70^0 lösen und sich beim stärkeren Erhitzen unter Bildung von Paraphenolsulfonsäure zersetzen, während kochender Alkohol sie in Benzolsulfonsäure verwandelt. Gasförmiges Ammoniak zersetzt die Diazoverbindung unter Explosion; von Phosphorpentachlorid wird sie selbst bei 100^0 nicht angegriffen [6]).

Diazobenzoldisulfonsäuren entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidobenzoldisulfonsäuren [7]). Sie sind einbasische Säuren von folgender Constitution:

$$HO.SO_2.C_6H_3\langle{N \atop SO_3}\rangle N.$$

1) Baeyer u. Jäger, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 893. 2) Fischer, Liebig's Ann. 190, 73. 3) Berndsen, ibid. 177, 88. 4) Liebig's Ann. 120, 144. 5) Fischer, ibid. 190, 76. 6) Laar, Journ. prakt. Chem. [2] 20, 263. 7) Drebes, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 553; Heinzelmann, Liebig's Ann. 188, 157; 190, 223; Zander, ibid. 198, 5 u. 24.

Diazobenzolkali, $C_6H_5N_2OK$, erhält man nach Griess, indem man eine kalt gesättigte Lösung von Diazobenzolnitrat nach und nach zu viel überschüssiger, höchst concentrirter Kalilauge setzt und die gelbe, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt, bis sie krystallinisch erstarrt. Die Masse wird dann zwischen porösen Platten gut ausgepresst, mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft, der Rückstand wieder gepresst, über Schwefelsäure getrocknet und mit Aether gewaschen, um ein braunrothes Zersetzungsproduct zu entfernen. Zur vollständigen Reinigung löst man in wenig absolutem Alkohol und setzt Aether zu, wobei das Diazobenzolkali in weissen Blättchen ausfällt, welche alkalisch reagiren und begierig Kohlendioxid anziehen. Es verpufft schwach bei 130^0 und zersetzt sich in wässeriger Lösung langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen, unter Abscheidung eines braunrothen Körpers.

Diazobenzolsilberoxid, $C_6H_5N_2OAg$, erhält man als grauweissen Niederschlag, wenn man eine Lösung der Kaliverbindung mit Silberlösung mischt. Es lässt sich ohne Veränderung aufbewahren und verpufft heftig beim Erhitzen.

Griess stellte noch andere Metallverbindungen des Diazobenzols dar [1]).

Diazobenzolhydroxid, $C_6H_5N_2OH$. Diese Verbindung, welche Griess als das freie Diazobenzol, $C_6H_4N_2$, ansah, indem er diese Atomgruppe in obigen Verbindungen annahm und daher z. B. dem Nitrat die Formel $C_6H_4N_2.NO_3H$ gab, erhielt er auf Zusatz einer äquivalenten Menge Essigsäure zu einer wässerigen Lösung von Diazobenzolkali. Es ist ein aromatisch riechendes, dickes, gelbes Oel, das schon nach wenigen Augenblicken anfängt, Stickstoff zu entwickeln und sich bald in einen braunrothen, zähen Körper verwandelt; bei grösseren Mengen kann sich die Heftigkeit der Selbstzersetzung bis zur Explosion steigern. Dass die Verbindung obige Formel hat, geht daraus hervor, dass sie sich im frisch bereiteten Zustande mit Aetzkali, Salpetersäure u. s. w. wieder zu den oben beschriebenen Verbindungen vereinigt.

(161) Diazoamidobenzol, $C_6H_5N{=}N.NH.C_6H_5$, erhielt Griess zuerst, indem er salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von Anilin leitete [2]). Er stellte es dann auch durch Einwirkung von Anilin auf Diazobenzolnitrat dar [3]):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + 2\,C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 \\ + C_6H_5.NH_2.NO_3H.$$

Um es darzustellen, lässt man zu reinem, trocknem, salzsaurem Anilin eine auf 5^0 abgekühlte Lösung von reinem Kaliumnitrit vom specifischen

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 57. [2]) Ibid. **121**, 258. [3]) Ibid. **137**, 58; s. auch Kekulé, Lehrb. **2**, 726.

Gewicht 1·5 fliessen und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser [1]); oder man löst zwei Molecüle Anilin in Aether, fügt genau ein Molecül Amylnitrit hinzu und lässt über Schwefelsäure verdunsten [2]).

R. Fischer setzt, unter guter Abkühlung, ein Molecül Natriumnitrit zu einer wässerigen Lösung von zwei Molecülen Anilin und drei Molecülen Salzsäure, und hierauf zwei Molecüle Natriumacetat in concentrirter Lösung, wobei sich sofort ein krystallinischer Niederschlag von Diazoamidobenzol abscheidet [3]).

Diazoamidobenzol ist in Wasser unlöslich; es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, krystallisirt daraus in goldgelben Blättern und aus Benzol in grossen, flachen Prismen, welche bei 91° zu einem rothbraunen Oel schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Beim Erwärmen mit starker Salzsäure zerfällt es in Stickstoff, Anilin und Phenol.

Mit Säuren bildet es keine Salze, ausser mit Platinchlorwasserstoff, der in der weingeistigen Lösung einen Niederschlag von $(C_{12}H_{11}N_3)_2PtCl_6$ erzeugt, welcher aus röthlichen kleinen Nadeln oder Prismen besteht, die sich leicht zersetzen.

In Gegenwart von Anilinsalzen setzt sich, wie schon erwähnt, das Diazoamidobenzol leicht in Amidoazobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$, um.

Diazobenzolamidobrombenzol, $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4Br$, erhielt Griess durch Einwirkung von Parabromanilin auf Diazobenzolnitrat; es krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättchen [4]). Als er Anilin mit Diazobrombenzolnitrat behandelte, erhielt er nicht die isomere Verbindung $C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_5$, sondern es entstand ebenfalls Diazobenzolamidobrombenzol [5]). Aehnliches beobachtete er bei der Bildung anderer gemischter Diazoverbindungen. Ob hier moleculare Umlagerungen stattfinden, oder ob, wie Griess annimmt, die Diazoamidoverbindungen anders constituirt sind, als gewöhnlich angenommen wird, ist noch zu entscheiden. Für Diazoamidobenzol stellt er folgende Formel auf:

$$C_6H_4{=}NH{=}NH{=}NH{=}C_6H_4.$$

Diazobenzoläthylamin, $C_6H_5.N_2.NH(C_2H_5)$, entsteht durch Einwirkung von Aethylamin auf eine wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat; es ist eine ölige Flüssigkeit, welche sich der folgenden Verbindung, die genauer untersucht ist, sehr ähnlich verhält.

Diazobenzoldimethylamin, $C_5H_5.N_2.N(CH_3)_2$, ist ein gelbliches, eigenthümlich aromatisch riechendes Oel, das in kleiner Menge ohne Zersetzung destillirt werden kann, bei grösseren Mengen aber sich unter ziemlich lebhafter Explosion und Bildung von Dimethylamin zer-

[1]) Martius, Zeitschr. Chem. [2] 2, 381; Sarauw, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2442. [2]) V. Meyer, ibid. 8, 1074. [3]) Ibid. 17, 641. [4]) Ann. Chem. Pharm. 137, 60. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1618.

setzt. Es ist eine schwache Base, deren Salze in wässeriger Lösung schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen zerfallen:

$$C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + N(CH_3)_2H.$$

Beide Verbindungen liefern in alkoholischer Lösung, mit einem Anilinsalz zusammengebracht, Amidoazobenzol, neben Aethylamin oder Dimethylamin [1]).

Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$, wurde zuerst von Griess durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromid erhalten [2]):

$$C_6H_5NBr{-}NBr_2 + NH_3 = C_6H_5\underset{\diagdown\;\diagup\!\!\!\diagup}{N - N}\atop{\quad N} + 3\,HBr.$$

Wie Fischer fand, entsteht es auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzolsulfat in alkalischer Lösung, sowie durch Zersetzung des weiter unten beschriebenen Nitrosophenylhydrazins:

$$C_6H_5N\left\langle{NH_2 \atop NO}\right. = C_6H_5N\left\langle{N \atop N}\right\| + H_2O.$$

Um es darzustellen, löst man rohes salzsaures Phenylhydrazin in 15 Thln. Wasser, setzt allmälig überschüssiges Natriumnitrit hinzu und erhitzt am Rückflusskühler langsam zum Sieden, bis die nicht starke Gasentwickelung aufhört [3]).

Diazobenzolimid ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, welche betäubend, ammoniakalisch und aromatisch riecht, nicht in Wasser löslich ist, sich mit Wasserdampf oder im Vacuum destilliren lässt, aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck explodirt.

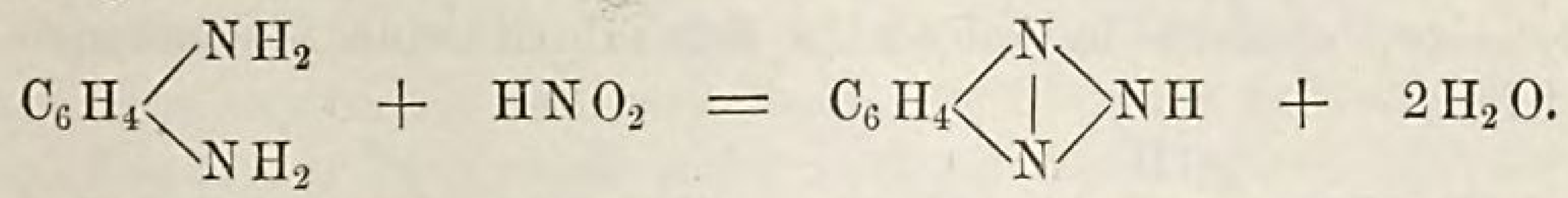
Amidodiazobenzolverbindungen. Leitet man salpetrige Säure in eine salzsaure Lösung von Paradiamidobenzol und setzt Goldchlorid hinzu, so erhält man einen Niederschlag von Paramidodiazobenzolaurichlorid, $C_6H_4\left\langle{NH_3AuCl_4 \atop N{=}NAuCl_4}\right.$, aus dem sich andere Salze des Paramidodiazobenzols darstellen lassen, welche aber noch nicht beschrieben sind [4]).

Die zwei anderen Diamidobenzole werden von salpetriger Säure nicht in Diazoverbindungen übergeführt. Metadiamidobenzol liefert Triamidoazobenzol, $C_6H_4(NH_2)N_2C_6H_3(NH_2)_2$, während Orthodiamidobenzol in die folgende Verbindung verwandelt wird.

Azimidobenzol, $C_6H_5N_3$, erhielt Ladenburg durch Zusatz von Kaliumnitrit zu einer Lösung von schwefelsaurem Orthodiamidobenzol

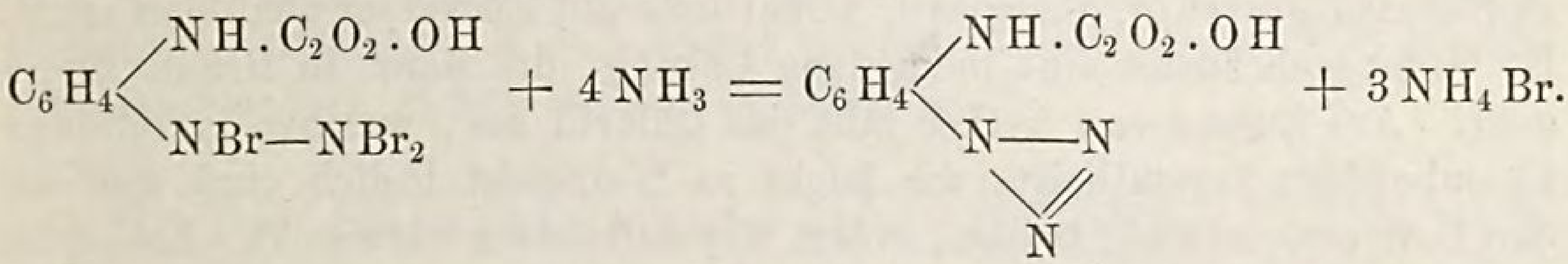
1) Baeyer u. Jäger, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 148. 2) Ann. Chem. Pharm. **137**, 65. 3) Ibid. **190**, 92 u. 96. 4) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 603.

und nannte es erst Amidoazophenylen[1]). Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

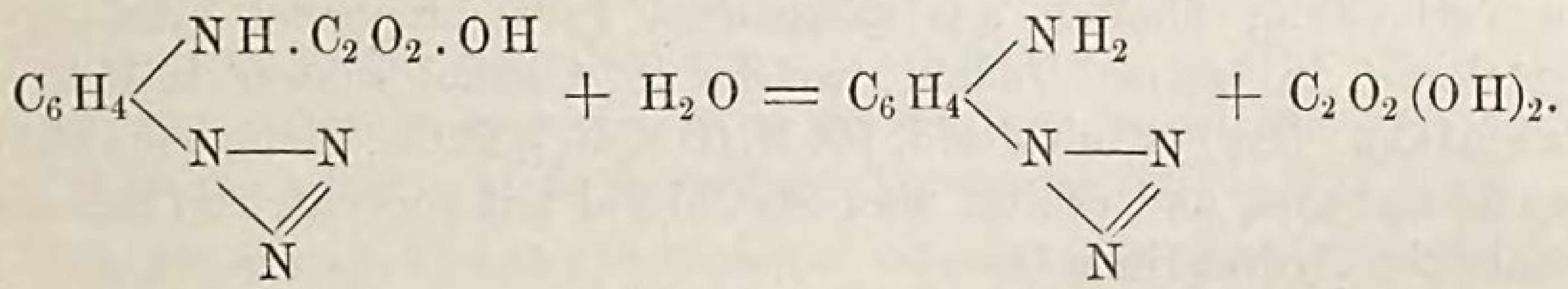


Es krystallisirt aus Benzol in perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei 98·5° schmelzen.

Metamidodiazobenzolimid, $C_6H_4(N_3)NH_2$. Diese interessante Base erhielt Griess, indem er Metaphenylenoxaminsäure (§. 144) in Gegenwart von Salzsäure mit Natriumnitrit in das Diazochlorid verwandelte, dieses in das Perbromid überführte, welches, mit Ammoniak behandelt, folgende Reaction giebt:



Die so erhaltene, neue Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus siedendem in weissen Nadeln. Kocht man sie mit concentrirter Kalilauge, so zerfällt sie nach der Gleichung:



Amidodiazobenzolimid ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, welche schwach bittermandelartig riecht, mit Wasserdampf flüchtig ist, aber beim Erhitzen für sich explosionsartig zersetzt. Sein Geschmack ist erst zuckersüss und dann äusserst beizend. Es bildet Salze, welche gut krystallisiren.

Salzsaures Amidodiazobenzolimid, $C_6H_4(N_3)NH_3Cl$, krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, spitzen rhombischen Blättchen; aus seiner verdünnten Lösung fällt Platinchlorid fahlgelbe Nädelchen des Doppelsalzes.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, welche jedenfalls die Formel $C_6H_4(N_3)N_2Cl$ hat und mit Phenolen und Amidoverbindungen farbstoffartige Azoverbindungen von sehr bemerkenswerthen Eigenschaften giebt[2]).

(162) Diazoxybenzolverbindungen entstehen, wenn man die Salze der Amidophenole in alkoholischer Lösung mit Stickstofftrioxid behandelt. Sie werden von Jodwasserstoff schon in der Kälte unter

[1]) Ladenburg, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 222; 17, 147. [2]) Ibid. 18, 963.

Bildung von Jodphenolen zersetzt. Die substituirten Amidophenole werden durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung nicht in Diazoxybenzolsalze, sondern in Anhydride der substituirten Diazophenole verwandelt:

$$C_6H_3(NO_2)\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} + NO_2H = C_6H_3(NO_2)\begin{cases}O\\N\end{cases}\!\!>N + 2H_2O.$$

Ihre Aether dagegen, bei denen eine solche Anhydridbildung nicht möglich ist, verhalten sich daher gegen salpetrige Säure, wie die Amidophenole oder wie Anilin.

Orthodiazophenolchlorid, $C_6H_4(OH)N_2Cl$, entsteht, wenn man salzsaures Orthamidophenol mit absolutem Alkohol, welcher mit Stickstofftrioxid gesättigt, übergiesst, wobei man mit Eiswasser abkühlen muss. Es bildet sich zuerst eine indigblaue Lösung, die dann in Braun übergeht. Auf Zusatz von Aether fällt das Chlorid aus, welches in schönen Rhomboëdern krystallisirt, die leicht in Weingeist löslich sind und an der Luft sich milchig trüben, indem Krystallwasser entweicht. Es bildet ein Platinichlorid, welches prachtvoll krystallisirt und beim Erhitzen Orthochlorphenol liefert [1]).

Paradiazophenolchlorid, $C_6H_4(OH)N_2Cl$, wird der vorhergehenden Verbindung ähnlich aus salzsaurem Paramidophenol erhalten; es krystallisirt in langen Nadeln, welche in Alkohol schwer löslich sind (Schmitt). Das Platinichlorid, $[C_6H_4(OH)N_2]_2PtCl_6$, giebt beim Glühen Parachlorphenol, und erhitzt man das Chlorid mit concentrirter Salzsäure, so entsteht Hydrochinon [2]).

Paradiazophenolnitrat bildet sich eigenthümlicher Weise, wenn man Stickstofftrioxid in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Phenol leitet:

$$C_6H_5(OH) + 2N_2O_3 = C_6H_4(OH)N_2.NO_3 + NO_3H.$$

Die gebildete freie Salpetersäure führt dabei einen Theil des Phenols in Ortho- und Metanitrophenol über [3]).

Das Nitrat entsteht auch, wenn man Stickstofftrioxid in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol leitet [4]). Es ist leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich und krystallisirt in schwach bräunlichen Nadeln, die sehr explosiv sind und wie Schiesspulver abbrennen, wobei eine reichliche Menge von Kohle zurückbleibt. Löst man es in verdünnter Schwefelsäure, setzt etwas Alkohol und dann Aether hinzu, so scheidet sich das Sulfat als prächtige Krystallmasse ab. Dasselbe ist nicht explosiv und wird durch Baryumchlorid in Diazophenolchlorid übergeführt, welches identisch mit dem aus Paramidophenol erhaltenen ist (Weselsky u. Schuler).

1) Schmitt, Ber. deutsch. chem. Ges. 1, 67. 2) Weselsky u. Schuler, ibid. 9, 1160. 3) Weselsky, ibid. 8, 98. 4) Jäger, ibid. 8, 894.

Paradiazoanisolnitrat, $C_6H_4(OCH_3)N_2.NO_3$, entsteht, wenn man Stickstofftrioxid in, mit Wasser angerührtes, salpetersaures Anisidin (Methylparamidophenyläther) einleitet. Es bildet farblose Krystalle, die durch Schlag explodiren und beim Kochen mit Wasser nur langsam, aber beim Erhitzen auf 140^0 rasch unter Bildung von Hydrochinon zersetzt werden [1].

Diazonitrophenolanhydrid, $C_6H_3(NO_2)\left\langle {N \atop O} \right\rangle N$, erhielt Griess durch Einleiten von Stickstofftrioxid in eine ätherische Lösung von Paraamidorthonitrophenol. Es ist eine bräunlichgelbe, körnige, schwer in heissem Wasser lösliche Masse, welche bei 100^0 äusserst heftig explodirt [2]. Sein Methyläther oder Diazonitroanisol ist nur als Nitrat, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)N_2.NO_3$, bekannt und aus salpetersaurem Nitroanisidin erhalten worden; er krystallisirt in Blättchen [3].

Diazodinitrophenolanhydrid, $C_6H_2(NO_2)_2\left\langle {N \atop O} \right\rangle N$, stellte Griess aus Amidodinitrophenol dar; es krystallisirt aus Weingeist in gelben Blättchen, welche beim Erhitzen heftig explodiren [4].

Diazoamidonitroanisol, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)N_2.NH.C_6H_3(NO_2)OCH_3$, erhielt Griess durch Einleiten von Stickstofftrioxid in eine alkoholische Lösung von Nitranisidin. Es bildet gelbe, mikroskopische Nadeln, die nicht in Wasser und schwer in heissem Weingeist löslich sind [5].

Diazonitrodihydroxychinon. Wenn man Amidonitrotetroxybenzol (§. 152) mit verdünnter Salzsäure zu einem Brei anrührt, stark mit Eis abkühlt und tropfenweise Natriumnitritlösung zusetzt, so entsteht unter Stickoxidentwickelung eine klare Lösung, welche nach einiger Zeit zu einem Brei von langen, goldgelben Nadeln erstarrt, welche die Zusammensetzung $C_6H_4NaN_3O_8$ haben. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Amidonitrotetroxybenzol in kalte verdünnte Salpetersäure einträgt und die goldgelbe Lösung theilweise mit Soda sättigt. Ihre Constitution wird durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt:

$$\left.{HO \atop HO-N{=}N}\right\rangle C_6O_2\left\langle{NO_2 \atop ONa}\right. + H_2O \text{ oder } N\left\langle{O \atop N}\right\rangle C_6O_2\left\langle{NO_2 \atop ONa}\right. + 2\,H_2O.$$

Sie ist leicht in Wasser löslich und wird von Alkohol wieder abgeschieden. Aus Wasser von 50^0 lässt sie sich umkrystallisiren; beim Kochen aber zersetzt sie sich unter heftiger Gasentwickelung. Im trockenen Zustande explodirt sie mit grosser Heftigkeit.

[1]) Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1009. [2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 212. [3]) Jahresber. Chem. 1866, 459. [4]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 205. [5]) Ibid. **121**, 278.

Wendet man bei der Darstellung Kaliumnitrit an, so erhält man das weniger lösliche Kaliumsalz, das viel explosiver ist, aber darin noch bedeutend vom Silbersalz übertroffen wird, welches man durch Fällen des Natriumsalzes mit Silbernitrat in gelben Blättchen erhält und das durch Druck oder Schlag fast noch heftiger als Knallsilber explodirt[1]).

Hydrazinderivate des Benzols.

(163) Dieselben sind, wie die der Fettreihe, von E. Fischer entdeckt und genau untersucht worden[2]). Wie schon erwähnt, bildet sich durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf eine schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit das gelbe Diazobenzolkaliumsulfonat, $C_6H_5N{=}NSO_3K$. Dasselbe wird durch Reductionsmittel in das weisse Phenylhydrazinkaliumsulfonat verwandelt, welches auch entsteht, wenn man auf Diazobenzolnitrat mit überschüssigem, saurem Kaliumsulfit einwirkt:

$$C_6H_5N{=}N.NO_3 + 3SO_3KH = C_6H_5.NH{-}NH.SO_3K + SO_4KH + NO_3K + SO_2.$$

Kocht man das so erhaltene Salz mit Salzsäure, so erhält man Phenylhydrazinhydrochlorat:

$$C_6H_5.NH{-}NH.SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5.NH{-}NH_2.HCl + SO_4KH.$$

Phenylhydrazin entsteht auch neben Anilin, wenn man auf Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure einwirkt:

$$C_6H_5N_2.NH.C_6H_5 + 4H = C_6H_5.N_2H_3 + NH_2.C_6H_5.$$

Phenylhydrazin, $C_6H_5.N_2H_3$, erhält man leicht durch folgendes Verfahren. Man löst 20 Thle. Anilin in 50 Thln. Salzsäure vom specif. Gew. 1·19 und 80 Thln. Wasser, fügt zur kalten Lösung eine der berechneten Menge von Natriumnitrit doppelte Menge Wasser, welche mit Salzsäure schwach angesäuert ist, hinzu, und giesst das Gemisch in eine mit Eis gekühlte Lösung von überschüssigem Natriumsulfit, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$C_6H_5N_2Cl + 2SO_3Na_2 + H_2O = C_6H_5.N_2H_2.SO_3Na + SO_4NaH.$$

Es bildet sich dabei aber stets auch eine gewisse Menge des gelben Diazobenzolsalzes, welches, wenn man die erwärmte Lösung mit Salzsäure neutralisirt, durch das frei werdende Schwefeldioxid zum grössten Theil reducirt wird. Um den Rest in das weisse Salz zu verwandeln, behandelt man die warme Lösung mit Essigsäure und Zinkstaub. Zum kochen-

[1]) Nietzki u. Benckiser, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 499. [2]) Liebig's Ann. **190**, 67.

den Filtrat setzt man ein Drittel seines Raumtheiles concentrirte Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt salzsaures Phenylhydrazin aus, von welchem man noch mehr durch Concentration der Mutterlauge erhält. Man zersetzt dasselbe mit Natronlauge, wodurch das meiste Phenylhydrazin ölig gefällt wird; das in der Lösung verbleibende gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Das rohe Hydrazin wird durch geglühte Potasche getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt; das, welches zwischen 225° bis 235° destillirt, ist genügend rein zur Darstellung aller Derivate.

Phenylhydrazin erhält man auch mit grösster Leichtigkeit nach folgendem, von Meyer u. Lecco ermittelten Verfahren [1]). Man löst 10 g Anilin in 200 g concentrirter Salzsäure und fügt zu der gut gekühlten Lösung allmälig eine kalte Lösung von 7·5 g Natriumnitrit in 50 Thln. Wasser, und setzt dann eine Lösung von 45 g Zinndichlorid in 45 g concentrirter Salzsäure hinzu, worauf die Flüssigkeit bald zu einem krystallinischen Brei von salzsaurem Phenylhydrazin gesteht:

$$C_6H_5N{\equiv}NCl + 4\,HCl + 2\,SnCl_2 = C_6H_5.NH{-}NH_2.HCl + 2\,SnCl_4.$$

Phenylhydrazin ist eine farblose, ölige, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 233° bis 234° siedet und bei niedriger Temperatur in Tafeln erstarrt, die bei 23° schmelzen. Es ist sehr leicht oxydirbar und färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme bald roth bis dunkelbraun. Fehling's Lösung wird durch es schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickstoff und Abscheidung von Cuproxid reducirt, wobei sich Anilin und Benzol bilden. „Man kann diese Erscheinungen als empfindliche Reaction auf alle primären Hydrazine und indirect auch auf die Diazoverbindungen benutzen; handelt es sich um den Nachweis der letzteren in wässeriger Lösung, so versetzt man dieselbe mit saurem Kaliumsulfit im Ueberschuss, erwärmt zum Sieden, neutralisirt mit Kalilauge und prüft mit Kupferlösung. Die in der Flüssigkeit etwa vorhandenen, aus den Diazoverbindungen entstandenen hydrazinsulfonsauren Salze bewirken alle ohne Ausnahme die sofortige Abscheidung von Kupferoxydul; ist das Vorhandensein von Hydroxylamin, welches bei der Reduction von salpetriger Säure leicht entstehen kann, zu befürchten, so hält man die alkalische Lösung zur Zerstörung desselben vorher einige Zeit im Sieden“ (E. Fischer).

Setzt man gelbes Quecksilberoxid zu einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin, so entwickelt sich Stickstoff, und es bildet sich ausser Anilin und Benzol auch eine beträchtliche Menge von Quecksilberdiphenyl $(C_6H_5)_2Hg$ [2]).

Während das Aethylhydrazin eine starke, zweisäurige Base ist, verbindet sich das Phenylhydrazin nur mit einem Aequivalent einer Säure;

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2976. [2]) Fischer u. Ehrhard, Ann. Chem. Pharm. **199**, 332.

es ist folglich eine schwächere Base, was leicht erklärlich ist, da es zum Aethylhydrazin in demselben Verhältniss steht, wie das Aethylamin zum Anilin.

Salzsaures Phenylhydrazin, $C_6H_5 . N_2H_3 . HCl$, welches, wie weiter unten gezeigt wird, man als Reagens benutzt, erhält man ganz rein, indem man die durch Destillation von Ammoniak befreite Base in 10 Alkohol löst, mit concentrirter Salzsäure neutralisirt und die Krystalle, die sich ausscheiden, mit Alkohol und Aether wäscht, bis sie vollständig entfärbt sind. Salzsaures Phenylhydrazin krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in feinen glänzenden Blättchen, welche beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren; aus der wässerigen Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure fast vollständig ausgefällt, wodurch man Phenylhydrazin von Anilin und vielen anderen Aminbasen trennen kann. Es reducirt die Salze des Silbers, Quecksilbers, Goldes und Platins schon in der Kälte.

Schwefelsaures Phenylhydrazin, $(C_6H_5 . N_2H_3)_2 H_2SO_4$, bildet feine Blättchen, welche leicht in heissem Wasser und schwer in Alkohol löslich sind.

Oxalsaures Phenylhydrazin, $(C_6H_5 . N_2H_3)_2 H_2C_2O_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Pikrinsaures Phenylhydrazin, $C_6H_5 . N_2H_3 . (OH) C_6H_2 (NO_2)_3$, krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die schwer in Wasser und leicht in Weingeist löslich sind und beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpuffen.

(164) Nitrosophenylhydrazin, $C_6H_5N(NO)NH_2$, erhält man auf Zusatz von Natriumnitrit zu einer verdünnten gut abgekühlten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin; die gelben Flocken, welche sich ausscheiden, werden in Aether gelöst; auf Zusatz von Ligroïn fällt die Verbindung in gelben Blättchen aus. Sie ist ein sehr unbeständiger Körper; bemerkenswerth ist die in hohem Grade giftige Wirkung ihrer Dämpfe, welche der des Amylnitrits ähnlich, aber noch intensiver ist; schon in geringer Menge eingeathmet, erzeugen sie Blutandrang nach dem Kopfe, heftigen Kopfschmerz und Uebelkeit.

Erwärmt man es mit verdünnter Kalilauge, so geht es glatt in Diazobenzolimid über (§. 161). Letztere Verbindung entsteht auch neben Anilin, wenn man Diazobenzolnitrat mit salzsaurem Phenylhydrazin in wässeriger Lösung zusammenbringt.

Phenylhydrazinsulfonsäure, $C_6H_5 . NH . NH . SO_3H$, ist nur als Kaliumsalz bekannt, dessen Bildung schon oben beschrieben wurde; es entsteht auch, neben schwefelsaurem Hydrazin, wenn man die Base mit Kaliumdisulfat auf 80° erhitzt:

$$4\,C_6H_5 . N_2H_3 + 2\,K_2S_2O_7 = 2\,C_6H_5 . N_2H_2SO_3K$$
$$+ (C_6H_5N_2H_3)_2SO_4H_2 + K_2SO_4.$$

Es bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Schuppen. Durch Einwirkung von Quecksilberoxid oder Kaliumdichromat auf seine heisse, wässerige Lösung wird es zu gelbem Diazobenzolkaliumsulfonat, $C_6H_5N_2SO_3K$, oxydirt.

Auch die Phenylhydrazinsalze werden in wässeriger Lösung durch Quecksilberoxid in Diazobenzolsalze verwandelt, wobei aber, was aus Obigem leicht verständlich ist, sich zugleich Anilin und Diazobenzolimid bilden.

Methylphenylhydrazin, $C_6H_5N(CH_3)NH_2$, entsteht durch Reduction von Nitrosomethylanilin mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung:

$$C_6H_5N\begin{cases}NO\\CH_3\end{cases} + 4H = C_6H_5N\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases} + H_2O.$$

Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 222° bis 224° siedet und Fehling's Lösung erst beim Erwärmen, unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Methylanilin, reducirt.

Dimethyldiphenyltetrazon, $C_{14}H_{16}N_4$, bildet sich, wenn man Methylphenylhydrazin in Chloroform löst und unter Abkühlen allmälig Quecksilberoxid hinzusetzt:

$$\begin{matrix}C_6H_5N(CH_3)-NH_2\\C_6H_5N(CH_3)-NH_2\end{matrix} + 2HgO = \begin{matrix}C_6H_5N(CH_3)N\\ \|\\ C_6H_5N(CH_3)N\end{matrix} + 2Hg + 2H_2O.$$

Die Verbindung krystallisirt in Blättchen, welche schwer in kaltem Weingeist und Aether, leicht in Chloroform löslich sind und unter Gasentwickelung bei 133° schmelzen. Mit Wasser kann sie ohne Zersetzung gekocht werden; setzt man Salzsäure zu der alkoholischen Lösung, so zerfällt das Tetrazon in Stickstoff und Methylanilin, und fügt man Jod zu seiner Lösung in Chloroform, so entsteht Dimethyldiphenyltetrazonjodid, $C_{14}H_{16}N_4J_4$, ein schwarzer krystallinischer Niederschlag, welcher im trockenen Zustande von selbst verpufft und mit Silberpulver geschüttelt und in Schwefelkohlenstoff suspendirt wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht.

(165) Aethylphenylhydrazinverbindungen. Wenn man Phenylhydrazin mit Aethylbromid erhitzt, so entsteht ein Gemisch der bromwasserstoffsauren Salze verschiedener äthylirter Basen, wie:

Asymmetrisches Aethylphenylhydrazin, $C_6H_5.N(C_2H_5)NH_2$
Symmetrisches Aethylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH-NH(C_2H_5)$

und äthylreicheren, neben Diäthylphenylhydrazoniumbromid, $H_2N-N.C_6H_5(C_2H_5)_2Br$ [1]). Wenn man das Reactionsproduct in Wasser

[1]) Fischer u. Ehrhard, Liebig's Ann. **199**, 325.

löst, mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausschüttelt, so gehen die Aethylbasen nebst nicht angegriffenem Phenylhydrazin in Lösung. Setzt man, nach dem Verdampfen des Aethers, concentrirte Salzsäure zu, so scheidet sich salzsaures Hydrazin aus; macht man nun die Lösung wieder alkalisch, nimmt die Basen in Aether auf und behandelt die Flüssigkeit mit Quecksilberoxid, so wird das asymmetrische Aethylphenylhydrazin in das nicht flüchtige Tetrazon und das symmetrische in das flüchtige Azophenyläthyl, $C_6H_5N{=}NC_2H_5$, verwandelt, welches später beschrieben wird.

Symmetrisches Aethylphenylhydrazin oder Hydrazophenyläthyl erhält man rein durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Azophenyläthyl. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung destillirt werden kann, Fehling's Lösung in der Kälte reducirt und schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird. Bei längerer Einwirkung von Essigsäure und Zinkstaub wird es langsam in Anilin und Aethylamin gespalten.

Asymmetrisches Aethylphenylhydrazin gewinnt man rein durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf Nitrosoäthylanilin. Es ist eine ölige, ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche Fehling's Lösung erst in der Wärme reducirt. Sie verbindet sich mit Aethylbromid zu dem oben erwähnten Diäthylphenylhydrazoniumbromid, welches in Wasser leicht löslich ist, aber durch concentrirte Natronlauge abgeschieden wird. Es bildet rhombische Krystalle und wird durch feuchtes Silberoxid in das stark alkalische Hydroxid, $NH_2{-}N(C_6H_5)(C_2H_5)_2OH$, verwandelt.

Setzt man Zinkstaub und dann Salzsäure unter Erwärmen zu der wässerigen Lösung des Bromids, so zerfällt es in Diäthylanilin, Ammoniak und Bromwasserstoff[1]):

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle N\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ \\Br\end{matrix}\right. + 2H = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle N + NH_3 + HBr.$$

Diäthyldiphenyltetrazon, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle N{=}N.N{=}N\left\langle\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Weingeist in monoklinen Prismen, welche bei 108^0 unter Gasentwickelung schmelzen.

Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N{-}NH_2$, erhält man durch Reduction von Nitrosodiphenylamin mit Essigsäure und Zinkstaub. Es ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit, welche bei der Destillation zum Theil in Diphenylamin, Ammoniak und harzartige Producte zerfällt. In Wasser ist es fast unlöslich und wirkt deshalb, selbst beim Kochen, kaum auf Fehling's Lösung; dagegen wird es leicht durch Quecksilberoxid, Eisen-

1) Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2841.

chlorid u. s. w. oxydirt, wobei sich, namentlich wenn man nicht abkühlt, Stickstoff, Diphenylamin und ein blauvioletter, stickstoffhaltiger Farbstoff bilden. Schüttelt man es aber mit einer sehr verdünnten, neutralen und gut abgekühlten Eisenchloridlösung, so entsteht, neben diesen Producten, hauptsächlich folgende Verbindung.

Tetraphenyltetrazon, $(C_6H_5)_2N{=}N.N{=}N(C_6H_5)_2$, scheidet sich aus Schwefelkohlenstoff in farblosen Krystallen ab, welche unter Zersetzung bei 123° schmelzen.

Metamidophenylhydrazin, $H_2N.C_6H_4.NH.NH_2$. Wenn man das aus Phenylenoxaminsäure erhaltene Diazochlorid (§. 161) mit einer salzsauren Lösung von Zinndichlorid behandelt, so findet folgende Reaction statt:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.C_2O_2.OH\\N{=}NCl\end{cases} + 3HCl + 2SnCl_2 = C_6H_4\begin{cases}NH.C_2O_2.OH\\NH{-}NH_2\end{cases} + 2SnCl_4.$$

Die neue Säure scheidet sich in weissen, krystallinischen Körnern ab, welche in Weingeist, Aether und kochendem Wasser fast unlöslich sind. Kocht man sie mit starker Salzsäure, so entsteht salzsaures Amidophenylhydrazin:

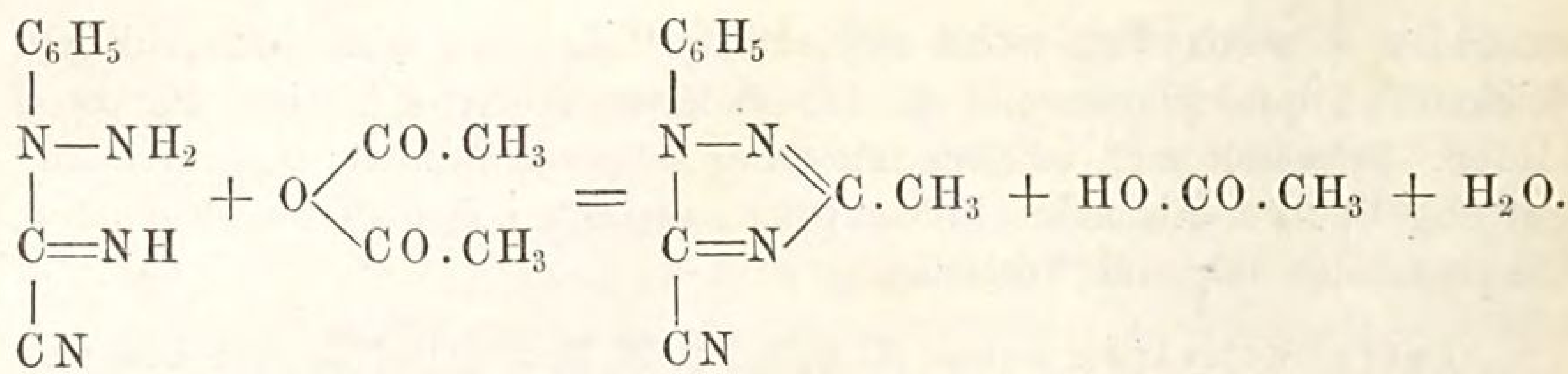
$$C_6H_4\begin{cases}NH.C_2O_2.OH\\NH{-}NH_2\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH{-}NH_2\end{cases} + C_2O_2(OH)_2.$$

Aus der auf dem Wasserbade concentrirten Lösung scheidet starke Kalilauge die Base ab, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine firnissartige Masse bildet, die beim Erwärmen sich in ein Oel verwandelt, fast geruchlos ist und sehr bitter schmeckt. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, sehr leicht oxydirbar und reducirt Fehling's Lösung sofort unter Gasentwickelung.

Ihre Salze krystallisiren gut; das Hydrochlorat wird aus der concentrirten Lösung durch Salzsäure in zarten, spitzen Blättchen gefällt. Goldchlorid und Platinchlorid werden von ihm sofort reducirt [1]).

Dicyanphenylhydrazin, $C_8H_8N_4$. Diese mit Dicyanorthodiamidobenzol (§. 143) isomere Verbindung entsteht beim Einleiten von Cyan in eine wässerige Lösung von Phenylhydrazin. Es ist schwer in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure und Weingeist löslich und schmilzt oberhalb 160° unter Zersetzung (E. Fischer). Erhitzt man es mit Acetanhydrid, so erhält man die Verbindung $C_{10}H_8N_4$, die sehr schwer in Wasser löslich ist und aus Weingeist in harten Prismen krystallisirt; ihre Bildung wird durch folgende Gleichung erklärt:

1) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 964.



Ihre Constitution ergiebt sich daraus, dass sie beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge in die Säure $C_6H_5N_3(C_2H_3)C.CO_2H$ übergeht, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Weingeist löslich ist und beim Erhitzen unter Entweichen von Kohlendioxid sich in die basische Verbindung $C_6H_5N_3(C_2H_3)CH$ verwandelt, eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die eigenthümlich aromatisch riecht und gegen 240° siedet [1]).

Säurederivate des Phenylhydrazins oder Phenylhydrazide.

(166) Wie im Ammoniak, den Aminen und Amidobasen, kann auch im Phenylhydrazin Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt werden. Es verbindet sich auch direct mit Kohlendioxid und Kohlendisulfid, wobei dem Ammoniumcarbamat u. s. w. analoge Verbindungen entstehen.

Acetylphenylhydrazid, $C_6H_5.N_2H_2.C_2H_3O$, bildet sich leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylhydrazin, sowie wenn man letzteres mit Eisessig kocht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, sechsseitigen Prismen oder Tafeln, welche bei 128,5° schmelzen. Löst man es in Chloroform und setzt Quecksilberoxid hinzu, so wird es zu einer stechend riechenden, öligen Flüssigkeit oxydirt, welche wahrscheinlich Acetyldiazobenzol, $C_6H_5N{=}NC_2H_3O$, ist [2]).

Oxalyldiphenyldihydrazid, $(C_6H_5.N_2H_2)_2C_2O_2$, erhält man durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Aethyloxalat; es bildet eine blätterige Krystallmasse, schmilzt bei 277° bis 278° und destillirt bei höherer Temperatur zum grössten Theil unzersetzt.

Phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin, $CO\begin{cases}NH.NH.C_6H_5\\O.N_2H_4.C_6H_5\end{cases}$, erhält man durch Einleiten von Kohlendioxid in eine abgekühlte Emulsion von einem Theil Phenylhydrazin in 10 Theilen Wasser. Es bildet eine feine, weiche Krystallmasse, welche an der Luft unter Abgabe von Kohlendioxid zerfliesst.

Phenylsemicarbazid, $C_6H_5.NH{-}NH.CO.NH_2$. Dieser zusammengesetzte Harnstoff bildet sich, wenn man Lösungen von Kalium-

[1]) Bladin, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1544. [2]) Fischer, Liebig's Ann. **190**, 129.

cyanat und salzsaures Phenylhydrazin mischt; er krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Blättern, welche bei 170° schmelzen.

Aethylphenylsemicarbazid, $C_6H_5.NH—NH.CO.NH(C_2H_5)$, entsteht durch directe Vereinigung von Aethylisocyanat und Phenylhydrazin und krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in durchsichtigen, monoklinen Tafeln, welche bei 151° schmelzen. Seine wässerige Lösung giebt mit Fehling's Lösung eine blauschwarze Färbung und ebenso gefärbten Niederschlag, welche Reaction äusserst empfindlich ist. In verschlossenen Gefässen geht diese Farbe bald in Gelb über, wird aber beim Schütteln an der Luft wieder hergestellt. Erwärmt man gelinde, so erfolgt schliesslich vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Cuproxid. Salpetrige Säure führt es in Nitrosophenyläthylsemicarbazid über, das feine, gelbe Nadeln bildet und beim Kochen mit Alkalien in Kohlendioxid, Diazobenzolimid und Aethylamin zerfällt[1]:

$$C_6H_5N\langle{NO \atop NH.CO.NH(C_2H_5)} = C_6H_5.N\langle{N \atop N}\| + CO_2 + NH_2(C_2H_5).$$

Phenylthiocarbazinsaures Phenylhydrazin,

$$CS\langle{NH.NH.C_6H_5 \atop S.N_2H_4.C_6H_5},$$

bildet sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin und krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder Prismen, welche bei 96° bis 97° schmelzen. Löst man es in schwacher Kalilauge und setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich Phenylthiocarbazinsäure, $C_6H_5.N_2H_2.CS.SH$, in glänzenden Blättchen aus, welche beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und die folgende Verbindung zerfallen.

Diphenylthiocarbazid, $(C_6H_5.N_2H_2)_2CS$, krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, harten, dreiseitigen Prismen, welche sich in warmer Kalilauge mit dunkelrother Farbe lösen. Auf Zusatz einer Säure scheiden sich blauschwarze Flocken ab, welche sich durch Auflösen in warmem Chloroform und Fällen mit Alkohol in blauschwarze, mikroskopische Nadeln verwandeln, die, wie es scheint, mit Diphenylthiocarbazid isomer sind. Ihre schwach alkalische Lösung färbt Wolle und Seide roth; die Lösung des Farbstoffes in Chloroform ist ausgezeichnet durch einen prachtvollen Dichroïsmus; die in dickeren Schichten dunkelrothe Farbe geht beim Verdünnen in ein lebhaftes Grün über und ist so intensiv, dass man die Bildung dieses Körpers, neben der Kupferprobe, als empfindliche Reaction auf Phenylhydrazin benutzen kann.

Diphenylthiosemicarbazid, $C_6H_5.N_2H_2.CS.NH(C_6H_5)$, bildet sich, wenn man weingeistige Lösungen von Phenylsenföl und Phenyl-

[1]) Fischer, Liebig's Ann. 190, 109.

hydrazin zusammenbringt; es krystallisirt aus heissem Alkohol in Prismen, welche bei 177° schmelzen.

Verbindungen des Phenylhydrazins mit Aldehyden und Ketonen.

(167) Dieselben bilden sich leicht unter Abspaltung von Wasser nach folgenden Gleichungen:

Aethidenphenylhydrazin

$$C_6H_5.N_2H_3 + CHO.CH_3 = C_6H_5.N_2H{=}CH.CH_3 + H_2O$$

Propidenphenylhydrazin

$$C_6H_5.N_2H_3 + CO(CH_3)_2 = C_6H_5.N_2H{=}C(CH_3)_2 + H_2O.$$

Durch Erhitzen mit Salzsäure entstehen daraus wieder die ursprünglichen Körper. Die Hydrazinverbindungen der Aldehyde und Ketone der Fettkörper sind ölige Flüssigkeiten; andere Aldehyde und Ketone dagegen bilden krystallinische Verbindungen, welche so charakteristisch sind, dass Phenylhydrazin sich vorzüglich zur Erkennung, selbst kleiner Mengen derselben eignet [1]).

Die Vereinigung der Körper erfolgt gewöhnlich am leichtesten in essigsaurer Lösung; das Reagens, welches man am besten immer frisch bereitet, erhält man durch Auflösen von 1 Theil reinem salzsaurem Phenylhydrazin und 1·5 Theilen krystallisirtem Natriumacetat in 10 Theilen Wasser. Man setzt es im Ueberschuss zu der wässerigen Lösung, in welcher man ein Aldehyd oder Keton nachweisen will; ist dasselbe vorhanden, so scheidet sich das Condensationsproduct bald als Oel oder krystallinischer Niederschlag aus. Freie Mineralsäuren, welche die Reaction verhindern oder verzögern können, stumpft man vorher mit Natriumcarbonat ab. Besonders muss man darauf achten, dass keine salpetrige Säure vorhanden ist, da dieselbe Diazobenzolimid oder andere Producte erzeugt; man kann sie jedoch leicht durch Erwärmen mit Harnstoff entfernen.

Die Aldehydsäuren und Ketonsäuren geben ebenfalls mit Phenylhydrazin sehr charakteristische Verbindungen.

Acetonphenylhydrazin oder Propidenphenylhydrazin, $C_6H_5.N_2H{=}C(CH_3)_2$, ist eine ölige Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 91 mm bei 165° siedet. Setzt man Natriumnitrit zu seiner Lösung in verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt es in Diazobenzolimid und Aceton [2]):

$$C_6H_5N_2H{=}C(CH_3)_2 + NO.OH = C_6H_5N_3 + CO(CH_3)_2 + H_2O.$$

[1]) Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 572. [2]) Reisenegger, ibid. **16**, 661.

Oenantholphenylhydrazin, $C_6H_5.N_2H{=}CH.C_6H_{13}$, ist ein gelbliches Oel, welches unter einem Druck von 77 mm bei 240° siedet (Reisenegger).

Glyoxalphenylhydrazin, $C_6H_5.N_2H{=}CH.CH{=}N_2H.C_6H_5$, ist fast unlöslich in Wasser, stark verdünnten Säuren und in Alkalien. Aus Weingeist krystallisirt es in Blättchen, welche bei 169° bis 170° schmelzen. Mittelst dieser Verbindung lassen sich leicht geringe Mengen des in Wasser sehr löslichen und nicht flüchtigen Glyoxals nachweisen.

Phenylhydrazinglyoxylsäure, $C_6H_5.N_2H{=}CH.CO_2H$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, gelben Nadeln, welche bei 130° sich braun färben und bei 137° sich unter Gasentwickelung zersetzen. Sie ist leicht in Alkalien löslich und wird durch Säuren wieder abgeschieden, wodurch man sie von den Hydrazinverbindungen der Aldehyde und Ketone, sowie von dem schwer löslichen oxalsauren Phenylhydrazin trennen kann.

Phenylhydrazidessigsäure, $C_6H_5.N_2H_2.CH_2.CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die vorhergehende Verbindung und kystallisirt aus heissem Alkohol in prachtvollen, silberglänzenden Blättchen, welche bei 157° unter Zersetzung schmelzen. Ammoniakalische Kupferlösung verwandelt sie in der Kälte glatt in Phenylhydrazinglyoxylsäure zurück[1]).

Phenylhydrazinmesoxalsäure, $C_6H_5.N_2H{=}C(CO_2H)_2$, krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, welche zwischen 158° bis 164° schmelzen und bei höherer Temperatur sich vollständig zersetzen (Elbers).

Phenylhydrazinpyrotraubensäure, $C_6H_5.N_2H{=}C(CH_3)CO_2H$. Phenylhydrazin und Pyrotraubensäure vereinigen sich mit solcher Heftigkeit, dass vollständige Zersetzung des Productes eintritt. Um die Verbindung zu erhalten, muss man mit Aether verdünnen und die Lösungen unter guter Abkühlung langsam vermischen. Phenylhydrazinpyrotraubensäure krystallisirt aus siedendem Weingeist in schwach gelben, glänzenden, harten Nadeln, welche bei 169° unter Gasentwickelung schmelzen und bei etwas höherer Temperatur in Kohlendioxid und Aethidenphenylhydrazin zerfallen. Während die Ketonphenylhydrazine beim Erhitzen mit Säuren leicht zersetzt werden, kann man die Phenylhydrazinpyrotraubensäure mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure kochen, ohne dass sie Veränderung erleidet. Erhitzt man sie mit alkoholischer Schwefelsäure, so entsteht der Aethylester, $C_6H_5.N_2H{=}C(CH_3)CO_2.C_2H_5$, welcher bei 114° bis 115° schmilzt. Die Phenylhydrazinglyoxylsäure verhält sich gegen Säuren ähnlich, während die analog constituirte Phenylhydrazinlävulinsäure, $C_6H_5.N_2H{=}C(CH_3)CH_2.CH_2.CO_2H$, leicht davon zersetzt wird.

[1]) Elbers, Ann. Chem. Pharm. 227, 354.

Die Bildung der Phenylhydrazinpyrotraubensäure findet so glatt in wässeriger, essigsaurer und schwach salzsaurer Lösung statt, dass man mit dieser Reaction Pyrotraubensäure in stark verdünnter und mit anderen Körpern verunreinigter Lösung leicht auffinden kann. Am besten bedient man sich der schwach salzsauren Lösung, welche nach kurzer Zeit einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag erzeugt, den man abfiltrirt und aus etwas heissem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt, worauf man nach dem Trocknen nur den Schmelzpunkt zu bestimmen braucht, um geringe Mengen von Pyrotraubensäure in kurzer Zeit mit aller Schärfe nachzuweisen.

Phenylhydrazidpropionsäure, $C_6H_5 . N_2H_2 . CH(CH_3)CO_2H$, entsteht, neben etwas Anilin, durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die vorhergehende Verbindung; sie krystallisirt aus kochendem Alkohol in weissen, sehr feinen Nadeln, welche unter Gasentwickelung bei 152° bis 153° schmelzen. Ammoniakalische Kupferlösung verwandelt sie in der Kälte wieder glatt in Phenylhydrazinpyrotraubensäure [1]).

Phenylhydrazinacetessigsäure, $C_6H_5 . N_2H{=}C(CH_3)CH_2 . CO_2H$, ist im freien Zustande nicht bekannt; ihr Aethylester bildet sich leicht, wenn man Phenylhydrazin mit Acetessigester zusammenbringt; seine nähere Beschreibung fehlt noch. Erhitzt man ihn auf 100°, so geht er unter Abspaltung von Alkohol in Oxymethylchinizin, $C_{10}H_{10}N_2O$, über, welches im Grossen dargestellt wird und zur Fabrikation von Oxydimethylchinizin oder Antipyrin, $C_{10}H_9N_2(CH_3)O$, benutzt wird. Letzteres, welches man daraus durch Einwirkung von Methyljodid erhält, wird seiner kräftigen antipyretischen Wirkung wegen häufig statt Chinin verwendet. Diese Verbindungen gehören zur Chinolingruppe und werden dort ausführlich beschrieben.

Furfurphenylhydrazin, $C_6H_5 . N_2H{=}CH . C_4H_3O$, scheidet sich zuerst als gelbliches Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Löst man es in Aether und setzt Ligroïn hinzu, so erhält man gelbliche Blättchen, welche bei 97° bis 98° schmelzen. Man kann durch diese Reaction noch einen Theil Furfurol in 10000 Theilen Wasser erkennen; löst man es in 1000 Theilen Wasser und bringt unter dem Mikroskop einen Tropfen der Lösung mit einem des oben erwähnten Reagens zusammen, so entsteht sofort eine ölige Trübung, und nach wenigen Augenblicken sieht man die Bildung der charakteristischen, zu eigenthümlichen Aggregaten zusammengelagerten Blättchen.

Dem Furfurol ganz ähnlich verhalten sich die aromatischen Aldehyde und Ketone, deren Phenylhydrazinverbindungen bei den betreffenden Körpern beschrieben werden.

Phenylhydrazin bildet auch Verbindungen mit den Zuckerarten,

[1]) Fischer u. Jourdan, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2241.

welche eine alkalische Kupferlösung reduciren und entweder Aldehyde oder Ketone sind (Bd. 3, §. 872). Die Reaction verläuft jedoch nicht so einfach, wie bei den gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen [1]).

Phenylglykosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, entsteht, wenn man Dextrose mit der Hydrazinlösung auf dem Wasserbade erwärmt; es bildet feine, gelbe Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind, aber von siedendem Weingeist ziemlich leicht aufgenommen werden. Sie schmelzen bei 204° bis 205° unter schwacher Gasentwickelung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Die Verbindung bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,N_2C_6H_8 = C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2\,H_2O + H_2.$$

Hierbei wird aber kein Wasserstoff frei, indem wahrscheinlich zugleich eine Reduction stattfindet, weshalb auch die Ausbeute lange nicht die theoretische ist, sondern im günstigen Falle nicht mehr als die Menge der angewandten Dextrose beträgt.

Dieselbe Verbindung entsteht aus Lävulose und daher auch aus Invertzucker, sowie, wenn auch langsamer, aus Rohrzucker, indem derselbe durch die Hydrazinlösung invertirt wird.

Phenylgalactosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, wird aus Galactose erhalten und ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich, schmilzt aber schon bei 182° ohne Gasentwickelung.

Phenylactosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Während Rohrzucker erst nach der Inversion mit Phenylhydrazin reagirt, thut dieses Milchzucker direct. Die erhaltene Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Phenylmaltosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, wird aus Maltose erhalten und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, gelben Nadeln, welche bei 190° bis 191° schmelzen.

Auch Sorbin bildet eine Hydrazinverbindung, Inosit und Trehalose aber nicht.

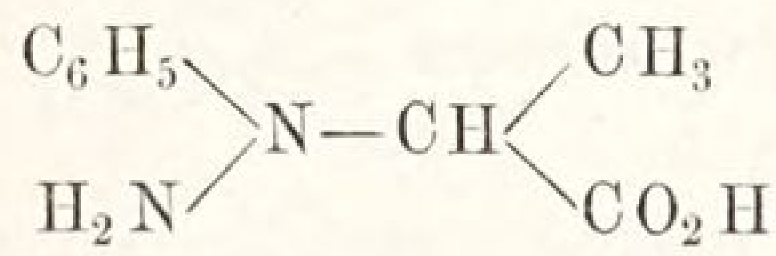
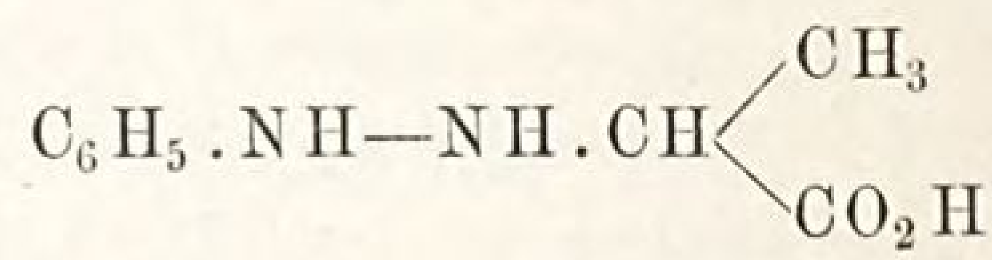
Verbindungen des Phenylhydrazins mit Cyanhydrinen [2]).

(168) Wie mit Aldehyden und Ketonen, verbindet sich das Phenylhydrazin mit den Cyanhydrinen oder Nitrilen der Milchsäuregruppe, welche durch Vereinigung der ersteren mit Cyanwasserstoff entstehen.

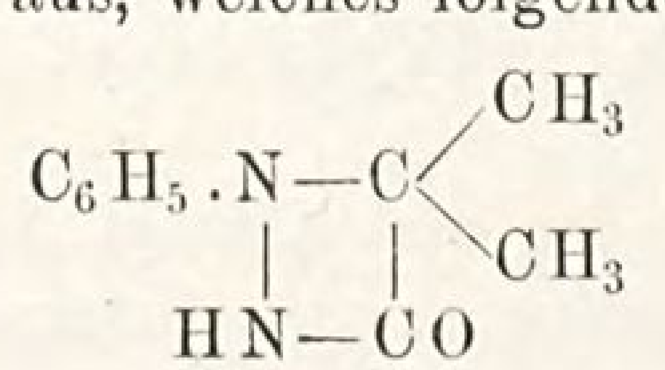
α-Phenylhydrazidopropionitril, $C_6H_5.N_2H_2.CH(CH_3)CN$, entsteht beim längeren Erhitzen von Aethidencyanhydrin (Lactonitril) mit Phenylhydrazin auf 100°. Aus heissem Ligroïn scheidet es sich in

[1]) E. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 579. [2]) Reissert, ibid. **17**, 1451.

farblosen Krystallen aus, welche in Wasser kaum, aber in Weingeist leicht löslich sind und bei 58⁰ schmelzen. Durch Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren wird es zunächst in Blausäure und Aethidenphenylhydrazin gespalten. Kalte, concentrirte Salzsäure verwandelt es in α-Phenylhydrazopropionamid, $C_6H_5 . N_2H_2 . CH(CH_3)CO . NH_2$, welches harte, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle bildet, die bei 124^0 schmelzen. Durch Kochen mit Natronlauge geht es in α-Phenylhydrazidopropionsäure, $C_6H_5 . N_2H_2 . CH(CH_3)CO_2H$, über, welche leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser löslich ist und aus sehr verdünntem, heissem Weingeist in glänzend weissen Nadeln krystallisirt, die bei 187^0 schmelzen. Sättigt man die Lösung des Nitrils in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff, so erhält man den Aethylester, $C_6H_5 . N_2H_2 . CH(CH_3)CO_2 . C_2H_5$, welcher in Weingeist leicht lösliche, bei 116^0 schmelzende Krystalle bildet. Kocht man die Säure mit Salzsäure und Zinn, so zerfällt sie in Ammoniak und α-Anilidopropionsäure, woraus sich ihre Constitution ergiebt, welche die erste der folgenden Formeln ausdrückt, während die zweite wahrscheinlich die Constitution der aus Phenylhydrazinpyrotraubensäure erhaltenen Phenylhydrazidopropionsäure darstellt:

α-Phenylhydrazidisobutyronitril, $C_6H_5 . N_2H_2 . C(CH_3)_2CN$, bildet sich, wenn man das durch Einwirkung von frei werdender Blausäure auf in Aether gelöstes Aceton erhaltene Acetoncyanhydrin mit Phenylhydrazin erhitzt. Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Ligroin in Nadeln, welche bei 70^0 schmelzen. Von kalter concentrirter Salzsäure wird es nicht verändert; löst man es aber vorsichtig in Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so bildet sich das Anhydrid der α-Phenylhydrazidisobuttersäure, welches weisse Krystalle bildet, die bei 175^0 schmelzen, sich leicht in Säuren und auch allmälig in kochender Natronlauge lösen. Auf Zusatz von Säuren zu der alkalischen Lösung scheidet sich wieder das Anhydrid aus, welches folgende Constitution hat:



Azoderivate des Benzols.

(169) Azophenyläthyl, $C_6H_5 . N_2 . C_2H_5$, entsteht, wie schon erwähnt, durch Oxydation des symmetrischen Aethylphenylhydrazins (§. 165), und ist ein gelbliches, stechend riechendes Oel, welches sich mit

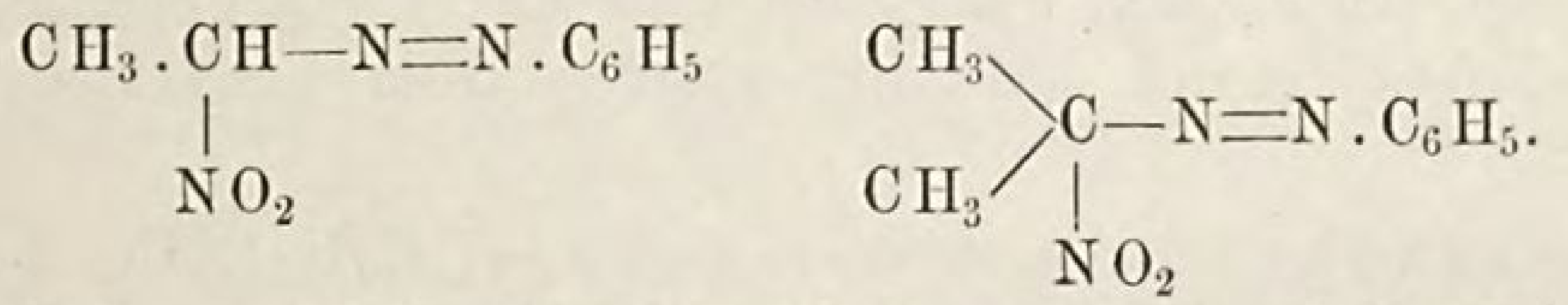
Wasserdampf verflüchtigt und bei 175° bis 185° unter geringer Zersetzung destillirt.

Azophenylnitroäthyl, $C_6H_5 . N_2 . C_2H_4(NO_2)$, bildet sich durch Einwirkung von Natriumnitroäthan auf Diazobenzolnitrat [1]) und krystallisirt aus heissem Alkohol in gelbrothen, rechtwinkeligen Blättchen, welche bei 136° bis 137° unter Zersetzung schmelzen. Zerreibt man es mit weingeistigem Kali, so erhält man das Kaliumsalz, $C_8H_7N_3O_2K_2 + 4H_2O$, das in orangefarbenen Blättchen krystallisirt und aus dem Salzsäure wieder Azophenylnitroäthyl ausscheidet.

Azophenylnitropropyl, $C_6H_5 . N_2 . CH(NO_2)CH_2 . CH_3$, ist aus Kaliumnitropropan und Diazobenzolnitrat erhalten worden; es krystallisirt in dunkel orangefarbenen, breiten Nadeln, welche in Alkalien leicht löslich sind [2]).

Azophenylnitroisopropyl, $C_6H_5N_2C(NO_2)(CH_3)_2$, wird in ähnlicher Weise aus Nitroisopropan erhalten und ist ein nicht flüchtiges, goldgelbes Oel, welches nicht in Alkalien löslich ist und keine Metallverbindungen bildet [3]).

Die Constitution des Azophenylnitroäthyls und die der Isopropylverbindung werden durch folgende Formeln ausgedrückt:



Dass die letztere keine Metallverbindungen liefert, ist leicht erklärlich (Bd. 3, §. 53), aber nicht, warum sich das Azophenylnitroäthyl wie eine zweibasische Säure verhält. Ausser seinem Kaliumsalz hat man noch andere dargestellt, welche alle zwei Aequivalente eines Metalles enthalten. Man muss dieselben wohl als basische Salze betrachten und die Formel der Kaliumverbindung wie folgt schreiben, $C_8H_8N_3O_2K + KOH + 3H_2O$. Eigenthümlich ist jedoch, dass normale Salze nicht erhalten werden konnten.

Azobenzolacetessigsäure, $C_6H_5 . N_2 . CH(CO . CH_3)CO_2H$. Der Aethylester derselben entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf eine Lösung von Acetessigsäure in Kalilauge [4]). Um ihn darzustellen, löst man Natrium in Alkohol, setzt die erforderliche Menge Acetessigester und dann unter Abkühlung eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid hinzu [5]):

[1]) Meyer u. Ambühl, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 751, 1073. [2]) Meyer, ibid. **9**, 386. [3]) Ibid. **8**, 1076. [4]) Ibid. **10**, 2075; Züblin, ibid. **11**, 1417. [5]) Richter u. Münzer, ibid. **17**, 1926.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO_2 . C_2H_5 \end{array} + ClN{=}NC_6H_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHN{=}NC_6H_5 \\ | \\ CO_2 . C_2H_5 \end{array} + NaCl.$$

Der Ester wird beim Erwärmen mit Alkalien sehr leicht verseift; auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung scheidet sich die freie Säure ab, welche aus Weingeist in goldgelben Blättchen krystallisirt, die bei 154° bis 155° schmelzen. Das Kaliumsalz, $C_{10}H_9N_2O_3K$, bildet hellgelbe, atlasglänzende Blättchen.

Azobenzolacetessigester, $C_6H_5 . N_2 . CH(CO . CH_3)CO_2 . C_2H_5$, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, honiggelben, harten Prismen, welche bei 75° schmelzen (Richter u. Münzer).

Azobenzoldimethylketon, $C_6H_5 . N_2 . CH_2 . CO . CH_3$, entsteht beim Erwärmen des Esters mit weingeistiger Natronlösung, sowie beim Erhitzen der freien Säure auf 170° bis 180°. Es krystallisirt aus warmem Alkohol in ledergelben, glänzenden Prismen und aus heissem Wasser in feinen, hellgelben Nadeln, welche bei 148° bis 149° schmelzen und einen eigenthümlichen Geruch besitzen, welcher beim Erwärmen besonders hervortritt.

Nitroazobenzolacetessigsäure, $C_6H_4(NO_2) . N_2 . CH(CO . CH_3)CO_2H$. Den Aethylester erhält man, indem man zu einer gut abgekühlten salzsauren Lösung von Orthonitranilin eine verdünnte Natriumnitritlösung setzt und nach längerem Stehen eine alkalische Lösung von Acetessigester hinzu giebt. Er krystallisirt aus Weingeist in prachtvoll goldglänzenden Blättchen, welche bei 92° bis 93° schmelzen. Erwärmt man ihn mit alkoholischem Kali, so entsteht das Kaliumsalz, welches mit Salzsäure die freie Säure liefert, die aus heissem Weingeist in gelbbraunen, dem Musivgold ähnlichen Blättchen krystallisirt und gelb gefärbte Salze bildet.

Mit Ammoniak und Eisenvitriol erwärmt, geht sie in Amidazobenzolacetessigsäure, $C_6H_4(NH_2)N_2CH(CO . CH_3)CO_2H$, über, welche aus Essigsäure in orangerothen, atlasglänzenden Täfelchen krystallisirt, die bei 157° unter Schwärzung und Gasentwickelung schmelzen und sich beim längeren Erhitzen auf 100° in eine schwarze, syrupartige Masse verwandeln.

Nitroazobenzoldimethylketon, $C_6H_4(NO_2) . N_2 . CH_2 . CO . CH_3$, entsteht beim Erhitzen der Säure, oder wenn man den Aethylester mit Natronlauge erhitzt. Am besten aber erhält man es, indem man salpetrige Dämpfe in eine Lösung von Orthonitranilin leitet und das so erhaltene Orthonitrodiazobenzolnitrat, welches weisse Nadeln bildet, in Wasser löst und eine alkalische Lösung von Acetessigester ohne zu

kühlen, hinzufügt. Das Product wird mit weingeistigem Kali von zugleich entstandenem Nitrazobenzolacetessigester befreit und das Keton aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt in langen, schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln, welche bei 123° bis 124° schmelzen [1]).

(170) Azobenzol, $C_6H_5N{=}NC_6H_5$, erhielt Mitscherlich, welcher es Stickstoffbenzid nannte, durch Destillation von Nitrobenzol mit weingeistiger Kalilösung [2]). Zinin zeigte dann, dass dabei zuerst Azoxybenzol, $C_{12}H_{10}N_2O$, entsteht, welches bei der Destillation unter Bildung von Azobenzol, Anilin und anderen Producten zersetzt wird [3]). Azobenzol bildet sich auch, neben brennbaren Gasen, Anilin u. s. w., wenn man Nitrobenzol mit Anilin allein erhitzt [4]), sowie durch Einwirkung von Essigsäure und überschüssigem Eisen [5]), was Alexejew nicht bestätigen konnte [6]). Nach ihm und Werigo [7]) bildet sich Azobenzol leicht, wenn man mit Natriumamalgam auf Nitrobenzol in weingeistiger Lösung einwirkt; statt des Amalgams kann man auch Zinkstaub und Natronlauge anwenden [8]):

$$\begin{matrix} C_6H_5.NO_2 \\ C_6H_5.NO_2 \end{matrix} + 8H = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5.N \end{matrix} + 4H_2O.$$

Ferner entsteht es, wenn man Nitrosobenzol mit Anilinnitrat erwärmt [9]):

$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NO = C_6H_5N{=}NC_6H_5 + H_2O.$$

Wie Glaser fand, wird es auch durch Oxydation von salzsaurem Anilin mit Kaliumpermanganat erhalten [10]), wobei in alkalischer Lösung zugleich Ammoniak und Oxalsäure entstehen [11]). Schmitt erhielt es durch Einwirkung von Chlorkalk auf eine Lösung von Anilin in Chloroform [12]).

Um es darzustellen, setzt man etwas Natronlauge und Zinkstaub zu einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol, und leitet, wenn die Reaction vorbei ist, Stickstofftrioxid ein, um zugleich gebildetes Hydrazobenzol, $C_{12}H_{12}N_2$, zu oxydiren (Alexejew).

Azobenzol krystallisirt aus Weingeist oder Ligroin in gelbrothen, monoklinen Blättern, welche bei 68° schmelzen und schwach nach Rosen riechen. Es siedet bei 293°, und sein Dampf hat das specifische Gewicht 6·5 [13]). Lässt man seine Lösung in Benzol freiwillig verdunsten, so scheidet sich die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_6$ in langen, dicken,

1) Bamberger, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2415. 2) Pogg. Ann. **32**, 224. 3) Journ. prakt. Chem. **36**, 98. 4) Merz u. Coray, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 981. 5) Noble, Ann. Chem. Pharm. **98**, 253. 6) Bull. soc. chim. [2] **1**, 234. 7) Ann. Chem. Pharm. **135**, 176. 8) Alexejew, Beilst. org. Chem. 971. 9) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1638. 10) Ann. Chem. Pharm. **142**, 365. 11) Hoogewerff u. Dorp, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1936. 12) Journ. prakt. Chem. [2] **18**, 196. 13) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **114**, 362.

gelbrothen Prismen ab, welche an der Luft verwittern [1]). Leitet man Chlorwasserstoff in eine Lösung von Azobenzol in Schwefelkohlenstoff, so bildet sich die gelbe krystallinische Verbindung $(C_{12}H_{10}N_2)_2 3HCl$. Die auf ähnliche Weise erhaltene Bromwasserstoffverbindung ist eine carminrothe, krystallinische Masse. Löst man Azobenzol in Chloroform und setzt allmälig Brom zu, so scheidet sich das Additionsproduct, $C_{12}H_{10}N_2Br_6$, in grossen, dunkelrothen Prismen aus. Alle diese Verbindungen zersetzen sich an der Luft unter Zurücklassung von Azobenzol [2]).

(171) Substitutionsproducte des Azobenzols. Dieselben entstehen zum Theil durch directe Substitution, theils durch Oxydation der entsprechenden Hydrazoverbindungen.

			Schmelzpunkt
[3]) Metadichlorazobenzol	$C_{12}H_8Cl_2N_2$	Orangerothe Nadeln	101⁰
[4]) Paradichlorazobenzol	$C_{12}H_8Cl_2N_2$	Seideglänzende, gelbe Nadeln	183⁰ bis 184⁰
[5]) Metadibromazobenzol	$C_{12}H_8Br_2N_2$	Haarfeine Nadeln	125·5⁰
[6]) Paradibromazobenzol	$C_{12}H_8Br_2N_2$	Grosse gelbe Nadeln	205⁰
[5]) Metadijodazobenzol	$C_{12}H_8J_2N_2$	Orangerothe Nadeln	150⁰
[5]) Paradijodazobenzol	$C_{12}H_8J_2N_2$	Röthliche Schuppen	237⁰

Mononitroazobenzol, $C_{12}H_9(NO_2)N_2$, entsteht, wenn man Azobenzol mit rauchender Salpetersäure übergiesst [7]). Es krystallisirt aus Weingeist in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 137⁰ schmelzen. Durch Ammoniumsulfid wird es zu Amidazobenzol reducirt, aber durch anhaltende Einwirkung von Zinn und Salzsäure in Anilin und Paradiamidobenzol gespalten [8]).

Paradinitroazobenzol, $C_{12}H_8(NO_2)_2N_2$, bildet sich durch Einwirkung von warmer Salpetersäure und lässt sich von der vorhergehenden Verbindung leicht trennen, da es in kaltem Aceton fast unlöslich ist. Es krystallisirt aus Eisessig in schönen orangerothen Nadeln, welche bei 206⁰ schmelzen und wenig in Weingeist und Aether löslich sind. Ammoniumsulfid reducirt es in der Kälte zu Dinitrohydrazobenzol, in der Wärme zu Diamidohydrazobenzol, während es durch fortgesetzte Ein-

[1]) Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 1106. [2]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. 165, 189. [3]) Laubenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1625. [4]) Heumann, ibid. 5, 913. [5]) Gabriel, ibid. 9, 1407. [6]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. 135, 178. [7]) Laurent u. Gerhardt, ibid. 75, 73. [8]) Janovsky u. Erb, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1133.

wirkung von Zinn und Salzsäure in zwei Molecüle Paradiamidobenzol gespalten wird.

Metadinitroazobenzol ist ein rothes Oel, welches sich neben der Paraverbindung bildet und von Gerhardt und Laurent nicht weiter untersucht wurde. Es löst sich leicht in Weingeist, Aether und Aceton und erstarrt, wenn es wochenlang bei 15° stehen bleibt, zu einem orangerothen Brei. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Zinn zerfällt es in zwei Molecüle Metadiamidobenzol (Janovsky und Erb).

α-Trinitroazobenzol, $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2$, erhält man durch Einwirkung von kalter, rauchender Salpetersäure auf Paradinitroazobenzol. Es krystallisirt aus Aceton in chamoisfarbenen, seideglänzenden und aus Alkohol in langen, schwefelgelben Nadeln, welche bei 169° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, welche beim stärkeren Erhitzen sehr heftig verpufft.

β-Trinitroazobenzol entsteht beim warmen Nitriren und bildet seideglänzende Krystalle, welche in Weingeist weniger löslich als die α-Verbindung sind und bei 180° schmelzen.

γ-Trinitroazobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_2(NO_2)_3$, erhielt Fischer durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxid auf eine warme, weingeistige Lösung von Trinitrohydrazobenzol. Es krystallisirt in feinen, dunkelrothen Prismen, welche bei 142° schmelzen [1]).

Azobenzolnitrolsäure, $C_{12}H_{10}N_3O$, bildet sich, wenn man zu einer heissen, alkoholischen Lösung von Nitroazobenzol wässeriges Ammoniumsulfid fügt, bis ihre Farbe in Olivenbraun übergeht und ein dauernder Niederschlag entsteht. Beim Erkalten fällt die Verbindung in gelben Flocken aus, welche aus Weingeist in kleinen, braunrothen Nadeln krystallisiren. Sie löst sich in kaltem alkoholischem Kali und in warmer Kalilauge mit intensiv blauer Farbe und wird durch Kohlendioxid wieder gefällt. Alkalische Kaliumferricyanidlösung oxydirt sie wieder zu Nitroazobenzol.

Nitroazobenzolnitrolsäure, $C_{12}H_9(NO_2)N_3O$, entsteht bei Anwendung von Paradinitroazobenzol und krystallisirt aus Aceton in bernsteingelben, stark glänzenden monoklinen Prismen, welche bläulich fluoresciren und bei 218° schmelzen. In wässerigen Alkalien und Barytwasser löst sie sich leicht mit prächtig blauer Farbe.

Metadinitroazobenzol giebt eine ölige Nitrolsäure, welche sich ebenfalls in Alkalien mit blauer Farbe löst.

Janovsky und Erb halten es für wahrscheinlich, dass folgende Formeln die Constitution dieser Säuren darstellen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N{=}NC_6H_4N.OH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5N{=}NC_6H_4N.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} NO_2.C_6H_4N{=}NC_6H_4N.OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ NO_2.C_6H_4N{=}NC_6H_4N.OH. \end{array}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **190**, 133.

(172) Azobenzolsulfonsäure, $C_{12}H_9N_2SO_3H + 3H_2O$, erhielt Griess durch Auflösen von Azobenzol in 5 Theilen auf 130° erhitzte, rauchende Schwefelsäure [1]). Sie ist in verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslich, wenig in Weingeist und Aether, ziemlich schwer in kaltem, aber sehr leicht in heissem Wasser und krystallisirt in tief orangerothen, grossen Blättern, welche über 100° das Krystallwasser verlieren und bei 127° schmelzen [2]). Ihre schwer löslichen Salze krystallisiren meistens gut.

Kaliumazobenzolsulfonat, $C_{12}H_9N_2SO_3K$, erhält man, wenn man die Lösung eines Kaliumsalzes, das Sulfat ausgenommen, mit einer heissen Lösung der Säure versetzt und scheidet sich beim Erkalten in grossen, gelbrothen Blättern ab.

Azobenzolsulfonsäure ist folglich eine sehr starke Säure, da sie selbst Chloride und Nitrate zersetzt.

Azobenzolsulfonchlorid, $C_{12}H_9N_2SO_2Cl$, bildet orangegelbe Warzen, welche in Wasser unlöslich sind und beim Kochen damit nur schwierig zersetzt werden [3]).

Azobenzolsulfonamid, $C_{12}H_9N_2SO_2 . NH_2$, ist ein in siedendem Alkohol schwer lösliches Pulver.

Azobenzoldisulfonsäuren, $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2$. Wenn man Azobenzol in 5 bis 8 Theile auf 130° erhitzte, rauchende Schwefelsäure einträgt und dann die Temperatur etwa zwei Stunden auf 150° bis 170° steigert, so bilden sich zwei isomere Säuren, die man mittelst der Kaliumsalze trennen kann [4]).

α-Azobenzoldisulfonsäure krystallisirt mit einem Molecül Wasser in rothen, concentrisch gruppirten, zerfliesslichen Nadeln, das Kaliumsalz, $2C_{12}H_8N_2(SO_3K)_2 + 5H_2O$, bildet rothe Prismen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

Das Chlorid, $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$, krystallisirt aus Aether in kleinen, braunrothen Nadeln, welche bei 220° bis 222° schmelzen, und das Amid, $C_{12}H_8N_2(SO_2 . NH_2)_2$, bildet gelblichrothe Nadeln oder Blättchen, welche noch nicht bei 300° schmelzen.

Versetzt man die heisse, concentrirte Lösung des Kaliumsalzes mit Zinndichlorid, so entsteht α-Hydrazobenzoldisulfonsäure, $C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2$, welche aus heissem Wasser in wasserhellen, stark glänzenden Tafeln, die Krystallwasser enthalten, krystallisirt.

β-Azobenzoldisulfonsäure bildet einen Syrup; ihr Kaliumsalz, $2C_{12}H_8N_2(SO_3K)_2 + 5H_2O$, ist in Wasser äusserst löslich und krystallisirt aus Weingeist in tiefgelben Nadeln.

Das Chlorid krystallisirt aus Aether in feinen, rothen Nadeln, welche

[1]) Ann. Chem. Pharm. **154**, 208. [2]) Janovsky, Monatsh. Chem. **2**, 221. [3]) Skandarow, Zeitschr. Chem. 1870, 643. [4]) Limpricht, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1356.

bei 123° bis 125° schmelzen, und das Amid bildet gelbliche, bei 258° schmelzende Nadeln.

Durch Behandlung des Kaliumsalzes mit Zinn und Salzsäure konnte keine β-Hydrazobenzoldisulfonsäure erhalten werden.

Metazobenzoldisulfonsäure erhielten Claus und Moser durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Natriummetanitrobenzolsulfonat [1]). Leichter erhält man sie, indem man es mit Kalilauge und Zinkstaub erwärmt [2]). Die freie Säure krystallisirt in blassgelben, monoklinen Prismen, die 3 Mol. Wasser enthalten und zerfliesslich sind; sie bildet gelbe bis dunkelrothe Salze.

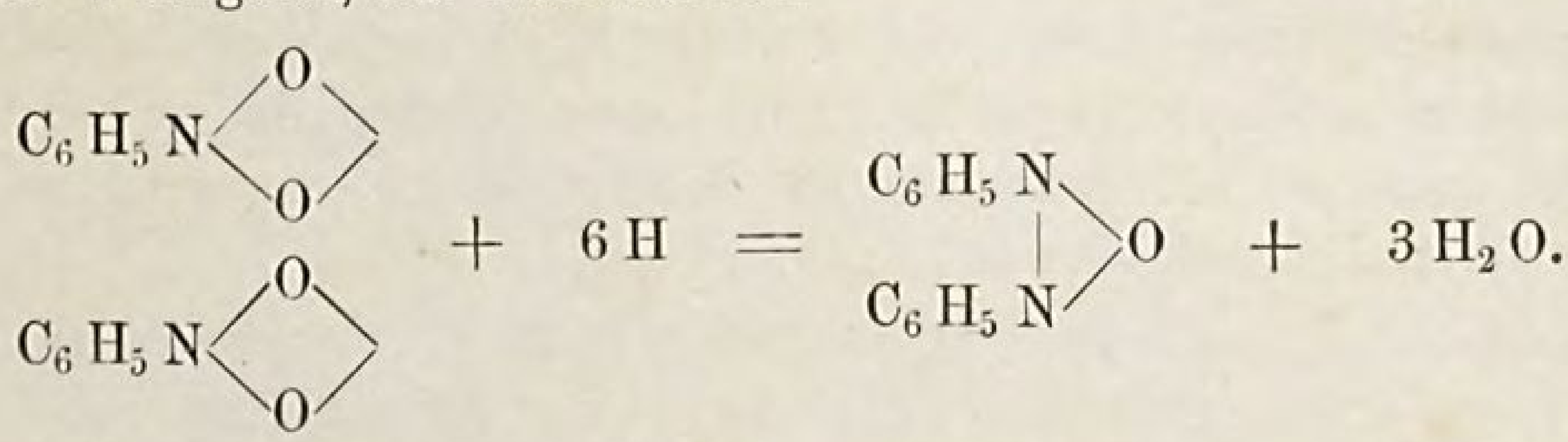
Das Kaliumsalz krystallisirt in wasserfreien oder auch wasserhaltigen, gelbrothen Nadeln.

Das Chlorid scheidet sich aus Aether in rubinrothen Nadeln ab und schmilzt bei 166°, während das Amid aus Weingeist in gelben Nadeln, die bei 295° schmelzen, krystallisirt.

Durch Reduction geht die Azosäure in Metahydrazobenzoldisulfonsäure, $C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2$, über, welche in schönen, farblosen, monoklinen Prismen krystallisirt, die kaum in Weingeist und Aether, schwer in kaltem und etwas leichter in heissem Wasser löslich sind.

Parazobenzoldisulfonsäure entsteht durch Oxydation von Sulfanilsäure mit Kaliumpermanganat in der Kälte. Man erhält so das Kaliumsalz, $2\,C_{12}H_8N_2(SO_3K)_2 + 5\,H_2O$, das rothe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle bildet [3]). Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Tafeln, welche bei 176° schmelzen (Marenholz und Gilbert).

(173) Azoxybenzol, $C_{12}H_{10}N_2O$, ist, wie schon erwähnt, das erste Product der Einwirkung von Aetzkali oder Natriumamalgam, in Gegenwart von Weingeist, auf Nitrobenzol:



Es entsteht auch, wenn man Azobenzol in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt [4]), sowie, neben Azobenzol, durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf salzsaures Anilin (Glaser).

Um es darzustellen wendet man Methylalkohol statt Aethylalkohol an, da wie es scheint die Oxydationsproducte des letzteren an der Reaction theilnehmen und sich schwarze Massen bilden, welche aus den

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 762. [2]) Marenholz u. Gilbert, Ann. Chem. Pharm. **202**, 331. [3]) Laar, Journ. prakt. Chem. [2] **20**, 264. [4]) Petriew, ibid. **6**, 557.

Alkalisalzen dunkel gefärbter Säuren entstehen, wie schon Mitscherlich und Zinin gefunden hatten.

Man löst 10 Thle. Natrium in 250 Thln. Methylalkohol und setzt 30 Thle. reines Nitrobenzol hinzu, worauf man 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler gelinde sieden lässt. Die Flüssigkeit färbt sich braunroth, bleibt aber völlig klar, wenn das Nitrobenzol rein war. Man destillirt den Holzgeist ab, wobei ein Gemisch von Natriumformiat und Azoxybenzol zurückbleibt, indem die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$4\,C_6H_5NO_2 + 3\,CH_3ONa = 2\,C_{12}H_{10}N_2O + 3\,HCO_2Na + 3\,H_2O.$$

Man behandelt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt das Azoxybenzol um. Die Ausbeute beträgt 90 bis 92 Proc. der theoretischen [1].

Alexejew erhielt es durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine weingeistige Lösung von Nitrobenzol, wobei er die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure stets sauer erhielt. Nach Moltschanowsky erhält man 87 Proc. der theoretischen Menge [2].

Azoxybenzol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und krystallisirt daraus in langen, gelben, rhombischen Nadeln oder beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in zolllangen Prismen. Es schmilzt bei 36^0 zu einer gelben, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig erstarrt (Zinin). Wenn man kleine Mengen vorsichtig erhitzt, so verflüchtigt es sich unzersetzt; bei der Destillation grösserer Mengen zerfällt ein Theil in Azobenzol und Anilin, unter Bildung kohliger Producte. Mischt man es aber mit der dreifachen Menge Eisenfeile, so erhält man 72·5 Proc. Azobenzol, neben Anilin und wenig Verkohlungsproducten. Dieses Verfahren eignet sich daher zur Darstellung von Azobenzol [3]. Während Azoxybenzol in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam zu Azobenzol und Hydrazobenzol reducirt wird, geht es durch Einwirkung von Zinndichlorid in saurer, alkoholischer Lösung zum grössten Theil in Anilin über (Schmidt und Schultz). Erwärmt man es mit concentrirter Schwefelsäure, so wird es in das isomere Oxyazobenzol verwandelt [4]:

$$O\left\langle\begin{array}{l} N\,C_6H_5 \\ | \\ N\,C_6H_5 \end{array}\right. = \begin{array}{l} N\,C_6H_5 \\ \| \\ N\,C_6H_4\,.\,OH. \end{array}$$

Substitutionsproducte des Azoxybenzols. Die Halogenverbindungen werden aus den Substitutionsproducten des Nitrobenzols ähnlich wie Azoxybenzol aus Nitrobenzol erhalten. Durch Reduction gehen sie in substituirte Hydrazobenzole über und diese wieder durch Oxydation

[1] Klinger, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 865; s. auch Moltschanowsky, ibid. **16**, 81. [2] Ibid. **15**, 1575. [3] Schmidt u. Schultz, Liebig's Ann. **207**, 329. [4] Wallach u. Belli, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 525; Wilsing, Ann. Chem. Pharm. **215**, 218.

in substituirte Azobenzole. Die Nitroverbindungen entstehen durch Nitriren von Azoxybenzol.

			Schmelzpunkt
[1]) Metadichlorazoxybenzol	$C_{12}H_8Cl_2N_2O$	Ockerfarbene, lange, platte Nadeln	97°
[2]) Paradichlorazoxybenzol	$C_{12}H_8Cl_2N_2O$	Blassgelbe Nadeln	155°
[3]) Metadibromazoxybenzol	$C_{12}H_8Br_2N_2O$	Hellgelbe, breite Prismen	111° bis 111·5°
[4]) Paradibromazoxybenzol	$C_{12}H_8Br_2N_2O$	Gelbe Blättchen	175°
[5]) Metadijodazoxybenzol	$C_{12}H_8J_2N_2O$	Platte, gelbe Nadeln	—
[5]) Paradijodazoxybenzol	$C_{12}H_8J_2N_2O$	Hellgelbe Blätter	199° bis 199·5°
[6]) Orthonitroazoxybenzol	$C_{12}H_9(NO_2)N_2O$	Gelbe Prismen oder Nadeln	49°
[6]) Paranitroazoxybenzol	$C_{12}H_9(NO_2)N_2O$	Hellgelbe, haarförmige Nadeln	153°

Metazoxybenzoldisulfonsäure, $C_{12}H_8(SO_3H)_2N_2O$, entsteht beim Erhitzen von Metanitrobenzolsulfonsäure mit weingeistigem Kali; sie ist leicht in Wasser und Weingeist löslich und bildet gelbe, mikroskopische Nadeln, welche bei 125° schmelzen. Natriumamalgam reducirt sie zu Metazobenzoldisulfonsäure und Zinndichlorid zu der Hydrazoverbindung [7]).

(174) Hydrazobenzol, $C_{12}H_{12}N_2$, wurde 1863 von Hofmann durch Reduction von Azobenzol mit Ammoniumsulfid erhalten [8]):

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5.N \end{array} + H_2S = \begin{array}{c} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{array} + S.$$

Um es darzustellen, kocht man eine alkoholische Lösung von Azobenzol oder Azoxybenzol mit Zinkstaub, bis sie farblos geworden ist, filtrirt und fällt mit Wasser (Alexejew). Es ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in farblosen Tafeln, welche campherartig riechen und bei 136° schmelzen. Bei der Destillation zerfällt es in Anilin und Azobenzol:

$$2\,C_{12}H_{12}N_2 = C_{12}H_{10}N_2 + 2\,C_6H_7N.$$

[1]) Laubenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1623. [2]) Ibid. [3]) Gabriel, ibid. **9**, 1405. [4]) Hofmann u. Geyger, ibid. **5**, 919; Werigo, Ann. Chem. Pharm. **165**, 198. [5]) Gabriel. [6]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. **114**, 218. [7]) Brunnemann, ibid. **202**, 340. [8]) Jahresber. 1863, 424.

Durch Oxydation geht es leicht wieder in Azobenzol über; im feuchten Zustande färbt es sich daher an der Luft, und seine alkoholische Lösung absorbirt leicht den Sauerstoff derselben.

Eigenthümlich ist die Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure, welche es in Benzidin überführen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{array}.$$

Das so erhaltene Product ist ein Gemisch von zwei isomeren Diamidodiphenylen.

Man erhält es auch, wenn man Schwefeldioxid in eine weingeistige Lösung von Azobenzol leitet:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5.N \end{array} + 2H_2O + SO_2 = \begin{array}{c} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{array} + H_2SO_4.$$

Erhitzt man Azobenzol mit einem beträchtlichen Ueberschuss von saurem Ammoniumsulfit und Weingeist, so entsteht das Ammoniumsalz der Amidodiphenylsulfaminsäure, welche von Schwefelsäure in Benzidin übergeführt wird und daher folgende Constitution hat [1]):

$$\begin{array}{c} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH(SO_3H) \end{array}.$$

Diese Verbindungen werden bei Diphenyl beschrieben werden.

Diacetylhydrazobenzol, $C_{12}H_{10}(NC_2H_3O)_2$, entsteht beim Kochen von Hydrazobenzol mit Acetanhydrid und bildet dicke, grosse, gelbliche, rhombische Krystalle, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Weingeist löslich sind (Schmidt und Schultz).

Substitutionsproducte des Hydrazobenzols erhält man durch Reduction der substituirten Azobenzole oder Azoxybenzole, sowie von substituirten Nitrobenzolen. Monosubstitutionsproducte sind bis jetzt nicht bekannt.

[1]) Spiegel, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1479.

			Schmelz-punkt
[1]) Metadichlor-hydrazobenzol	$C_{12}H_{10}Cl_2N_2$	Gypsähnliche Krystalle	94°
[2]) Paradichlor-hydrazobenzol		Krystalle	122°
[3]) Metadibrom-hydrazobenzol	$C_{12}H_{10}Br_2N_2$	Kurze, dicke Prismen	107° bis 109°
[4]) Paradibrom-hydrazobenzol		Feine Nadeln	130°
Metadijod-hydrazobenzol	$C_{12}H_{10}J_2N_2$	Kugelige Krystall-aggregate	89° bis 90°
[5]) Paradijod-hydrazobenzol		Flache Nadeln	—
[6]) Dinitro-hydrazobenzol	$C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2$	Gelbe Nadeln	220°

Trinitrohydrazobenzol, $C_{12}H_9(NO_2)_3N_2$, erhielt Fischer durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Phenylhydrazin:

$$C_6H_5NH-NH_2 + C_6H_2Cl(NO_2)_3 = C_6H_5.NH-NH.C_6H_2(NO_2)_3 + HCl.$$

Es krystallisirt aus Eisessig oder Aceton in dunkelrothen, kurzen Prismen, welche unter Gasentwickelung bei 181° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen unter Feuererscheinung verpuffen. Quecksilberoxid verwandelt es in weingeistiger Lösung in γ-Trinitroazobenzol (§. 171) [7]).

α-Diamidohydrazobenzol, $C_{12}H_{10}(NH_2)_2N_2$, wurde von Gerhardt und Laurent durch Kochen von Paradinitroazobenzol mit weingeistigem Ammoniumsulfid erhalten; sie gaben ihm die Formel $C_{12}H_8(NH_2)_2N_2$ und nannten es Diphenin. Julie Lermontow zeigte später, dass, wenn man Dinitroazobenzol in der Kälte mit Ammoniumsulfid behandelt, sich das oben erwähnte Dinitrohydrazobenzol bildet, und dieses beim Erwärmen mit dem Sulfid in Diamidohydrazobenzol übergeht. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und bildet ein gelbes Krystallpulver, welches bei 145° schmilzt. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre mit Ammoniumsulfid auf 100°, so geht es in Paradiamidobenzol über, und bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es Chinon. Sein chlorwasserstoffsaures Salz, $C_{12}H_{10}N_2(NH_3Cl)_2$, krystallisirt in rothen, in Wasser schwer löslichen Schuppen.

[1]) Laubenheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1624. [2]) Hofmann, ibid. **5**, 918; Calm u. Heumann, ibid. **13**, 1181. [3]) Gabriel, ibid. **9**, 1405. [4]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. **165**, 192; Calm u. Heumann. [5]) Gabriel. [6]) Julie Lermontow, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 231. [7]) Ann. Chem. Pharm. **190**, 132.

β-Diamidohydrazobenzol erhielt Haarhaus durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Metanitranilin und nannte es Hydrazoanilin [1]). Es entsteht auch leicht durch Reduction mit Zinkstaub in weingeistiger Kalilauge [2]) und ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche etwas über 140° schmelzen. Beim Erhitzen mit Ammoniumsulfid auf 100° geht es ebenfalls in Paradiamidobenzol über (Lermontow). Sein salzsaures Salz krystallisirt in goldgelben Blättchen.

Oxy- und Amidoderivate des Azobenzols. Azofarbstoffe.

(175) Alle Azoverbindungen sind gefärbt, aber nur die, welche Hydroxyl oder die Amidogruppe enthalten, sind Farbstoffe. Von diesen fanden vor 1876 nur Amidoazobenzol oder Anilingelb und Triamidoazobenzol oder Phenylenbraun Verwendung. Von dieser Zeit aber sind durch die Arbeiten von Caro, Griess, Poirrier, Witt und Anderen eine grosse Anzahl von Azofarbstoffen entdeckt worden, welche wegen der Einfachheit ihrer Bildung aus den zahlreichen Amidoverbindungen und Phenolen grosses Aufsehen erregten.

Die einfachste Verbindung der Art ist das Anilingelb oder Amidoazobenzol, welches durch Einwirkung von Anilin auf Diazobenzolchlorid entsteht, wobei, wie schon angegeben, sich zunächst Diazoamidobenzol bildet, welches aber in Gegenwart eines Anilinsalzes leicht in Amidoazobenzol übergeht:

$$C_6H_5N{=}N.NH.C_6H_5 = C_6H_5N{=}N.C_6H_4.NH_2.$$

Bringt man Kaliumphenat zu Diazobenzolnitrat, so entsteht sofort Oxyazobenzol:

$$C_6H_5N{=}N.NO_3 + C_6H_5.OK = C_6H_5N{=}NC_6H_4.OH + KNO_3.$$

Auch bei der Bildung anderer Azofarbstoffe hat man nicht die einer Diazoxy- oder Diazoamidoverbindung als Zwischenglied beobachtet.

Von den Diamidoverbindungen bilden nur die der Metareihe Farbstoffe. Aus Metadiamidobenzol und Diazobenzolchlorid erhält man Diamidoazobenzol oder Chrysoïdin:

$$C_6H_5N{=}NCl + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_5N{=}NC_6H_3(NH_2)_2 + HCl.$$

Metadioxybenzol oder Resorcin liefert Metadioxyazobenzol:

$$C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)_2.$$

Nach Witt bezeichnet man die aus Metamidoverbindungen erhaltenen Farbstoffe allgemein als Chrysoïdine und die aus Metadioxyver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **135**, 164. [2]) Limpricht, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1403.

bindungen als Chrysoïne[1]). Die Farbe derselben ist um so dunkler, je höher das Moleculargewicht. Amidoazobenzol färbt gelb, Diamidoazobenzol orange und Triamidoazobenzol braun.

Wendet man statt eines Diazosalzes, Paradiazobenzolsulfonsäure an, so erhält man Sulfonsäuren der Azofarbstoffe, welche Tropaeoline genannt werden, da die Farbtöne, die sie erzeugen, denen der Blumen von *Tropaeolum majus* gleichen. Man unterscheidet im Handel *Tropaeolin Y* (yellow), *Tropaeolin O* (orange) und die tieferen, rötheren Töne als *OO*, *OOO* u. s. w.[2]).

Sulfonsäuren der Azofarbstoffe erhält man auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die letzteren.

Leitet man Stickstofftrioxid in eine alkoholische Lösung von salzsaurem Amidoazobenzol, so entsteht die Diazoverbindung:

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}NCl,$$

welche durch Anilin in die Amidoazoverbindung:

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}NC_6H_4.NH_2$$

übergeht, die ebenfalls ein Farbstoff ist. Aehnliche Reactionen mit anderen Amido- und Oxyverbindungen, sowie deren Sulfonsäuren führen zum Aufbau sehr complicirter Azofarbstoffe[3]).

Von der grossen Anzahl derselben sind die aus Naphtalin stammenden besonders wichtig. Hier können natürlich nur die der Benzolgruppe beschrieben werden.

In der Industrie wurden anfänglich fast nur die wasserlöslichen Sulfonsäuren zum Färben benutzt; der Anwendung der spritlöslichen Azofarbstoffe stellten sich Schwierigkeiten in den Weg, welche man aber jetzt überwunden hat, indem man fand, dass dieselben sich mit saurem Natrium- oder Ammoniumsulfit zu löslichen Verbindungen vereinigen, welche beim Dämpfen oder Einwirkung von Alkalien wieder zersetzt werden, und man so den Farbstoff auf der Gewebefaserecht befestigen kann[4]).

Auch die Sulfonsäuren geben solche Verbindungen, welche, wenn der Azofarbstoff eine rothe Farbe besitzt, gelbe Lösungen bilden, rothe Lösungen dagegen, wenn sie von blauen Farbstoffen abstammen. Alle diese Sulfitverbindungen zeichnen sich durch ein grosses Krystallisationsvermögen aus, und ihre Krystalle besitzen eine mehr oder weniger dunkle Farbe und Metallglanz. Sie entsprechen nicht der Amidodiphenylsulfaminsäure (§. 174), da sie, wie schon erwähnt, sich leicht wieder unter Bildung des ursprünglichen Farbstoffes zersetzen, sondern sind Additionsproducte von der allgemeinen Formel[5]):

$$\begin{array}{l} X{-}N{-}H \\ \quad\;\; | \\ Y{-}N{-}SO_3Na. \end{array}$$

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 654. 2) Witt, ibid. 12, 258. 3) Caro u. Schraube, ibid. 10, 2230. 4) Ibid. 17, Ref. 452; 18, Ref. 10 u. 89. 5) Spiegel, ibid. 18, 1479.

(176) Oxyazobenzol, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . OH$, erhielt Griess, neben Phenolbidiazobenzol (s. f. S.), durch Einwirkung von Baryumcarbonat auf Diazobenzolnitrat und nannte es Phenoldiazobenzol [1]). Er fand dann, dass dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Azobenzolsulfonsäure mit Kali schmilzt [2]), während Kekulé und Hidegh sie durch Einwirkung von Kaliumphenat auf Diazobenzolnitrat darstellten [3]). Wie Wallach und Belli fanden, entsteht Oxyazobenzol auch, wenn man das isomere Azoxybenzol mit Schwefelsäure erwärmt [4]).

Um es darzustellen löst man 30 g Kaliumnitrit in 4 l Wasser, setzt 20 g Phenol und 20 g salpetersaures Anilin, in 2 l Wasser gelöst, hinzu und filtrirt nach zwei Stunden den Niederschlag ab. Beim Auflösen in Ammoniak bleibt ein harzartiger Körper zurück, den man durch Filtration trennt und das Filtrat mit Salzsäure fällt [5]).

Oxyazobenzol ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in rhombischen, gelbrothen Prismen, welche bei 152° bis 154° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkalien und bildet Metallsalze. Die Silberverbindung ist ein gelber Niederschlag, welcher bei 100° verpufft.

α-Oxyazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_4 . OH$, entsteht, wenn man Oxyazobenzol [6]) oder einfacher Azoxybenzol [7]) mit 5 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 100° bis 110° erhitzt, bis sich eine Probe klar in Wasser löst. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich in 24 Stunden die Monosulfonsäure aus, während Di-, Tri- und Tetrasulfonsäure in Lösung bleiben.

Sie bildet röthliche, metallglänzende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen. Das Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_3K)N_2C_6H_4 . OH + H_2O$, krystallisirt in gelbrothen, glänzenden Blättchen oder flachen Nadeln, die ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Reducirt man es mit Zinndichlorid, so entsteht kein Anilin, woraus hervorgeht, dass die Sulfongruppe und das Hydroxyl nicht demselben Benzolkern angehören.

β-Oxyazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_4 . OH$, erhält man durch Auflösen von einem Theil Phenol in 10 Theilen Kalilauge von 10 Proc. und Zusatz der entsprechenden Menge von Diazosulfanilsäure. Sättigt man die gelbrothe Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Essigsäure, so fällt das Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_3K)N_2C_6H_4 . OH$, in wasserfreien, stark glänzenden Blättchen aus [8]), die noch schwerer löslich sind, als die isomere Verbindung (Wilsing). Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirt in gelbrothen Prismen mit blauem Flächenschimmer, welche

1) Ann. Chem. Pharm. **137**, 84. 2) Ibid. **154**, 208. 3) Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 324. 4) Ibid. **13**, 525. 5) Mazzara, Jahresber. 1879, 465. 6) Tschirwinsky, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 560. 7) Wilsing, Ann. Chem. Pharm. **215**, 228. 8) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2191.

leicht in reinem Wasser, aber schwer in säurehaltigem löslich sind. Zinn und Salzsäure spalten sie in Sulfanilsäure und Paramidophenol.

Das Natriumsalz, $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4.OH$, findet sich als blassgelbes Pulver im Handel als Tropäolin Y; es hat als Farbstoff wenig Bedeutung.

γ-Oxyazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_4OH$, erhielt Griess durch Einwirkung von Metadiazobenzolsulfonsäure auf eine alkalische Lösung von Phenol. Sie ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in langen, schmalen, fünfseitigen, violett schimmernden Blättchen. Zinn und Salzsäure zersetzen sie in Metamidobenzolsulfonsäure und Paramidophenol. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_9N_2SO_3K$, krystallisirt in langen Nadeln.

δ-Oxyazobenzolsulfonsäure, $C_6H_5N_2C_6H_3(SO_3H)OH$, entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf eine alkalische Lösung von Phenolorthosulfonsäure und wird aus der concentrirten, wässerigen Lösung durch starke Salzsäure in glänzenden, gelben Blättchen abgeschieden. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bilden sich mitunter grosse, rhombische, kirschrothe Tafeln oder Prismen. Bei der Reduction liefert sie Anilin und Amidophenolsulfonsäure.

Ihr Kaliumsalz, $C_{12}H_9N_2SO_3K$, bildet stark glänzende, längliche Blättchen oder Nadeln (Griess).

Phenolbidiazobenzol, $C_{18}H_{14}N_4O$, nennt Griess eine Verbindung, welche sich neben Oxyazobenzol bei Einwirkung von Baryumcarbonat auf Diazobenzolnitrat bildet. Es entsteht auch durch Behandlung von Diazobenzolchlorid mit Natronlaugen, sowie, wenn man Diazobenzolnitrat mit einer alkalischen Lösung von Oxyazobenzol zusammenbringt[1]) und krystallisirt aus heissem Weingeist in braunrothen, metallisch glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 131° schmelzen. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird es in Anilin und Diamidophenol, $C_6H_3(NH_2)_2OH(4:2:1)$, gespalten[2]). Hieraus ergiebt sich folgende Constitution:

$$HO.C_6H_3\begin{cases} N{=}NC_6H_5 \\ \;| \\ N{=}NC_6H_5. \end{cases}$$

Eine damit isomere Verbindung erhielten Caro und Schraube[3]) durch Einwirkung von Kaliumphenat auf die Diazoverbindung des Amidoazobenzols, von welcher sie nur angeben, dass sie durch frei werdenden Wasserstoff in Anilin, Paradiamidobenzol und Paramidophenol gespalten wird:

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}NC_6H_4OH.$$

(177) Dioxyazobenzole, $C_{12}H_8N_2(OH)_2$. Der Theorie zu Folge können zwölf Isomere existiren, sechs, welche die Hydroxyle in demselben

[1]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 627. [2]) Percy Frankland, Journ. Chem. Soc. 1880, 1, 751. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2230.

Kerne und sechs, die ein Hydroxyl in je einem Kerne enthalten. Letztere, welche Azophenole genannt werden, entstehen beim Schmelzen der Nitrophenole mit Aetzkali [1]).

Orthoazophenol, $C_6H_4(OH)N_2C_6H_4.OH$, krystallisirt in schönen, goldglänzenden Blättchen, welche bei 171° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren. Es ist nicht in Wasser, schwer in Alkohol und leicht in Aether löslich. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe.

Parazophenol entsteht auch, wenn man eine Lösung von Kaliumphenat zu Diazoparaphenolnitrat setzt, sowie durch Einwirkung von Aetzkali auf Nitrosophenol [2]). Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und bildet hellbraune, trikline Krystalle, welche unter Zersetzung bei etwa 204° schmelzen.

Metadioxyazobenzol, Phenylazoresorcin oder Resorcinazobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf eine alkalische Lösung von Resorcin; es krystallisirt in rothen Nadeln, welche bei 168° schmelzen und leicht in Weingeist und Alkalien löslich sind [3]).

Dioxyazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_3(OH)_2$, erhält man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die vorhergehende Verbindung, sowie die von Paradiazobenzolsulfonsäure auf eine alkalische Lösung von Resorcin [4]). Sie ist schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem und in Weingeist löslich und krystallisirt in rubinrothen spitzen, rhombischen Blättchen mit stahlblauem Flächenschimmer. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in Sulfonilsäure und Amidoresorcin gespalten.

Das saure Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_3K)N_2C_6H_3(OH)_2$, krystallisirt in gelbrothen, rhombischen Blättchen und findet sich, wie auch das Natriumsalz, im Handel unter dem Namen Tropäolin O oder R, Chrysoïn etc. Man benutzt es, in Verbindung mit anderen Farbstoffen, hauptsächlich für Olivengrün, Kastanienbraun u. s. w.

Phenyldisazoresorcin oder Resorcindisazobenzol, $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$, entsteht neben Phenylazoresorcin; es ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in breiten rothen Nadeln, welche bei 220° bis 222° schmelzen und sich in Alkalien und Schwefelsäure mit braungelber Farbe lösen. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird es in Diamidoresorcin und Anilin gespalten (Liebermann und Kostanecki).

α-Resorcindisazobenzol bildet sich, neben der folgenden Verbindung, durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Phenylazoresorcin:

[1]) Benedikt und Weselsky, Ann. Chem. Pharm. **196**, 339. [2]) Jaeger, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1499. [3]) Baeyer und Jaeger, ibid. **9**, 151; Typke, ibid. **10**, 1576; Liebermann und Kostanecki, ibid. **17**, 880. [4]) Griess, ibid. **11**, 2195.

$$C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)_2 + C_6H_5N{=}NCl$$
$$= \begin{matrix} C_6H_5N{=}N \\ C_6H_5N{=}N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_2(OH)_2 + HCl.$$

Es löst sich schwer in Weingeist und Aether, leichter in Chloroform nnd krystallisirt in braunrothen, verfilzten Nadeln, welche bei 213° bis 215° schmelzen, sich in Natronlauge mit bordeauxrother und in Schwefelsäure mit rein rother Farbe lösen.

β-Resorcindisazobenzol ist ein krystallinisches, rothes Pulver, das in Natronlauge unlöslich ist, sich in weingeistigem Kali mit braunrother und in Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe löst [1]).

Benzoldisazobenzolresorcin oder Azoazobenzolresorcin, $C_6H_4N{=}NC_6H_4N{=}NC_6H_2(OH)_2$, erhält man in zwei isomeren Modificationen, wenn man gleiche Molecüle Amidoazobenzol und Resorcin in Alkohol löst, genügend Essigsäure zusetzt und zu der abgekühlten Flüssigkeit eine wässerige Lösung von einem Molecül Natriumnitrit unter Umschütteln einträgt.

Die α-Verbindung ist ein braunrothes, krystallinisches Pulver, welches in Alkohol löslich ist und bei 183° bis 184° schmilzt. In wässerigen Alkalien und concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit carminrother Farbe.

Die β-Verbindung ist ebenfalls ein braunrothes Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt, bei 215° schmilzt, sich nicht in Weingeist und wässerigen Alkalien löst, mit alkoholischem Kali eine blauviolette und mit Schwefelsäure eine intensive, rein blaue Lösung giebt (Wallach und Fischer).

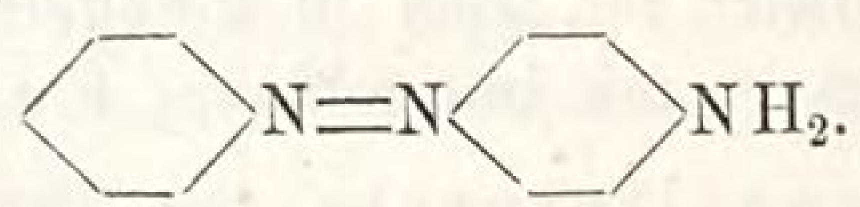
(178) Amidoazobenzol, $C_6H_5N{=}NC_6H_4.NH_2$. Im Jahre 1863 brachte die Firma Simpson, Maule und Nicholson einen neuen Farbstoff unter dem Namen Anilingelb in den Handel, welcher durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin erhalten wurde [2]). Martius und Griess fanden, dass dasselbe aus dem Oxalat einer Base bestand, welche sie Amidodiphenylimid, $C_{12}H_{11}N_3$, nannten [3]). Zu gleicher Zeit zeigte Kekulé, dass dieser Körper durch Umlagerung des isomeren Diazoamidobenzols entsteht, wenn man es mit einem Anilinsalz in Berührung lässt und als Amidoazobenzol aufzufassen ist [4]), was Schmidt bestätigte, indem er dieselbe Verbindung durch Reduction von Nitroazobenzol erhielt [5]). Ferner bildet sie sich, wenn man ein Anilinsalz mit Natriumstannat erhitzt [6]).

Um es darzustellen mischt man zwei Theile salzsaures Anilin allmälig mit einer wässerigen Lösung von einem Theil Natriumnitrit, wo-

[1]) Wallach u. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2816. [2]) Mène, Jahresb. 1861, 496. [3]) Zeitschr. Chem. 1866, 132. [4]) Ibid. 1866, 689. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 480. [6]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 127, 346.

bei die Temperatur nicht über 60° steigen darf. Nach einiger Zeit setzt man überschüssige Salzsäure und dann Wasser hinzu, wobei sich Amidobenzol ausscheidet, während das überschüssige Anilin in Lösung bleibt und daraus wieder gewonnen wird [1]).

Amidoazobenzol ist kaum in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich und krystallisirt daraus in gelben, rhombischen Nadeln oder Prismen, welche bei 127·4° schmelzen. Es siedet über 300° ohne Zersetzung, wird durch Braunstein und verdünnte Schwefelsäure zu Chinon oxydirt und durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure in Anilin und Paradiamidobenzol gespalten, woraus sich seine Constitution ergiebt:



Amidoazobenzol ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze durch Wasser leicht zersetzt werden.

Amidoazobenzolchlorhydrat, $C_{12}H_{11}N_3 . ClH$, krystallisirt aus der schwach angesäuerten, kochend gesättigten Lösung in glänzenden, blauvioletten Nadeln oder Schuppen. Dasselbe oder das Oxalat bilden das Anilingelb des Handels, welches Wolle oder Seide schön gelb färbt, aber wegen seiner Flüchtigkeit beim Dämpfen der gefärbten Stoffe wenig Verwendung findet; dagegen wird es zur Darstellung anderer Farbstoffe benutzt.

Amidoazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_4 . NH_2$, erhält man aus Sulfanilsäure, indem man sie durch Natriumnitrit und Salzsäure in Paradiazobenzolsulfonsäure überführt, Anilin zusetzt, das überschüssige Anilin mit Salzsäure entfernt und die Sulfosäure mit Kochsalz fällt. Man gewinnt sie auch, indem man Amidoazobenzol mit starker rauchender Schwefelsäure behandelt und das Product durch Auswaschen von der überschüssigen Schwefelsäure befreit [2]). Das so erhaltene Product, welches auch die Disulfonsäure enthält [3]), findet sich in Teigform unter dem Namen Säuregelb oder Aechtgelb im Handel und wird als gelber Farbstoff für Wolle und Seide benutzt; ferner dient es zur Darstellung des Biebricher Scharlachs, welches unter Naphtalin beschrieben wird.

Methylamidoazobenzol, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4N(CH_3)H$, erhält man durch Erwärmen von Amidazobenzol mit Methyljodid; es krystallisirt in ziegelrothen Nadeln, welche bei 180° schmelzen, und sein Chlorhydrat bildet violette Nadeln [4]).

Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4N(CH_3)_2$, erhielt Griess durch Einwirkung von Dimethylamin auf ein Diazosalz [5]); es

[1]) Grässler, Dingl. polyt. Journ. **232**, 192; Thomas u. Witt, Journ. Chem. Soc. 1883, **1**, 112. [2]) Grässler, Chem. Ind. **2**, 48, 346; **3**, 171. [3]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 800. [4]) Berju, ibid. **17**, 1400. [5]) Ibid. **10**, 528.

entsteht auch, wenn man gleiche Molecüle salzsaures Anilin und Dimethylanilin in Wasser löst und eine alkalische Natriumnitritlösung zusetzt[1]:

$$C_6H_5.NH_3Cl + C_6H_5N(CH_3)_2HCl + NaNO_2 + NaOH$$
$$= C_6H_5.N_2.C_6H_4N(CH_3)_2 + 2NaCl + 3H_2O.$$

Ferner bildet es sich durch Einwirkung von Methyljodid auf die vorhergehende Verbindung; es krystallisirt in zarten, gelben Blättchen, welche bei 115° schmelzen, und sein Chlorhydrat bildet haarfeine, purpurrothe Nadeln.

Die entsprechende Sulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_4N(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Paradiazobenzolsulfonsäure, sowie, wenn man eine Lösung von Dimethylamidoazobenzol in rauchender Schwefelsäure, welche 30 Procent Schwefeltrioxid enthält, 24 Stunden stehen lässt, worauf man mit Wasser fällt (Möhlau). Aus ihrer kochenden, alkalischen Lösung wird sie durch Salzsäure in mikroskopischen Nadeln abgeschieden, welche sich bald in stark glänzende, violette Blättchen oder Prismen verwandeln (Griess). In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser prachtvoll roth wird.

Das Ammoniumsalz findet sich im Handel unter dem Namen Goldorange, Helianthin, Tropäolin D oder Orange III und dient zum Färben von Wolle und Seide. Seine, selbst stark verdünnte, wässerige Lösung hat eine satte rothgelbe Farbe, welche durch die geringste Menge freier Säuren in Blassroth übergeht, weshalb man es statt Lackmus beim Titriren anwendet, da seine Lösung viel haltbarer als die des letzteren und gegen Säuren viel empfindlicher ist[2].

Phenylamidoazobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_4NH(C_6H_5)$, entsteht bei der Einwirkung von Diphenylamin auf Diazobenzolchlorid in alkoholischer Lösung. Es ist leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in goldgelben, schimmernden Blättchen oder feinen Prismen, welche bei 82° schmelzen. Setzt man Säuren zu seiner alkoholischen Lösung, so färbt sie sich prachtvoll violett und nach einiger Zeit scheiden sich die Salze in grauen Krystallen ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit grüner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser durch Indigoblau in Rothviolett übergeht.

Wirkt man mit Diphenylamin auf Paradiazobenzolsulfonsäure, so erhält man Phenylamidoazobenzolsulfonsäure,

$$C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_4NH(C_6H_5),$$

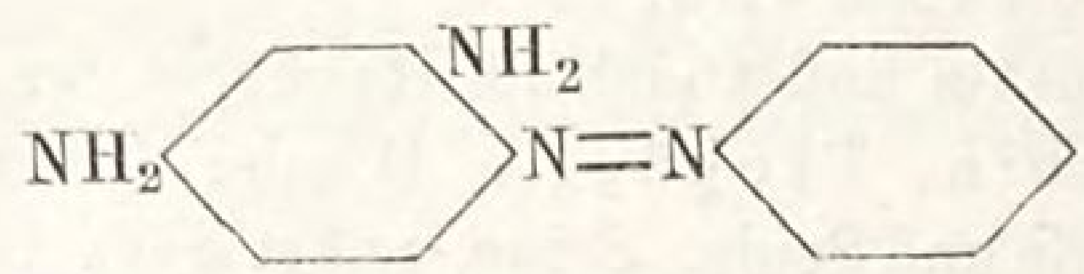
welche in haarfeinen, grauen, stahlgänzenden Nadeln krystallisirt, in Wasser nur wenig mit blassrother Farbe, etwas leichter in Weingeist und Essigsäure löslich ist. Das Kaliumsalz, $C_{18}H_{14}N_3SO_3K$, findet sich im

[1]) Möhlau, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1490. [2]) Lunge, ibid. 11, 1944.

Handel als Tropäolin OO, Orange IV, oder Orange N. Es ist schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in dichroïtischen, hell- und dunkelgoldgelb erscheinenden, meist fächerförmig angeordneten, oft zolllangen, flachen Nadeln [1]). Geringe Mengen von Mineralsäuren verringern seine Löslichkeit; die schwach angesäuerte Lösung färbt auf Seide und Wolle ein feuriges Goldgelb.

Wie das Helianthin, so ist auch dieses Tropäolin ein vortrefflicher Indicator beim Titriren, weil seine Lösung durch den geringsten Ueberschuss einer freien Säure, aber nicht von Kohlendioxid oder Schwefelwasserstoff geröthet wird [2]).

(179) Asymmetrisches Diamidoazobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_3(NH_2)_2$, wurde fast gleichzeitig von Caro und Witt dargestellt [3]); es entsteht durch Einwirkung von Metadiamidobenzol auf Diazobenzolchlorid und ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist, Aether u. s. w. löslich und krystallisirt in feinen gelben Nadeln, welche bei 117·5° schmelzen und durch Reduction mit Zinndichlorid in Anilin und 1:2:4 Triamidobenzol gespalten werden. Seine Constitution wird daher durch folgende Formel ausgedrückt:



Es ist eine einsäurige Base, sein Hydrochlorat, $C_{12}H_{12}N_4 . HCl$, findet sich unter dem Namen Chrysoïdin im Handel; es bildet glänzende Krystalle, welche im auffallenden Lichte schwarzgrün und im durchfallenden tiefroth erscheinen und sich in Wasser mit braunrother Farbe lösen.

Chrysoïdin färbt Wolle und Seide orangeroth; es besitzt eine grosse Absorptionsfähigkeit für die chemisch wirksamen Strahlen, wobei es sich langsam zersetzt. Seine Lösung in dünnem Schellackfirniss benutzen die Photographen, um die Fenster der Dunkelkammer mit einem, chemische Strahlen nicht durchlassenden Ueberzuge zu versehen.

Diamidodisazobenzol, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_2(NH_2)_2 . N_2 . C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Chrysoïdin auf Diazobenzolnitrat und krystallisirt aus Chloroform in glänzenden, dunkelrothen Nadeln oder Blättchen, die bei 250° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen verpuffen. Es ist eine schwache, einsäurige Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden [4]).

[1]) Witt, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 258. [2]) v. Miller, ibid. **11**, 460; Danilewski, ibid. **14**, 115; Tropäolin OOO oder Naphtolazobenzolsulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)N_2 . C_6H_4 . SO_3H$, verhält sich gerade umgekehrt, indem es durch Alkalien geröthet wird und ein höchst empfindliches Reagens auf diese ist. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 388. [4]) Griess, ibid. **16**, 2028.

Paradiamidoazobenzol, $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$. Um diese Verbindung, welche auch Parazoanilin genannt wird, darzustellen, versetzt man eine alkalische Lösung von Paranitracetanilid mit Ammoniak, Zinkstaub und etwas Platinchlorid; nach einigen Tagen scheidet sich Parazoxyacetanilid, $N_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2O$, ab, und beim Verdampfen der Mutterlauge erhält man Paradiamidobenzol, das man durch schwache Salzsäure entfernt, und Parazoacetanilid, $N_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in Parazoanilin verwandelt wird [1]).

Letzteres entsteht auch, wenn man Paranitracetanilid mit Eisen und Essigsäure in Paramidoacetanilid überführt und dieses diazotirt: Setzt man Anilin zu der so erhaltenen, neutralen, salzsauren Lösung, so scheidet sich eine hochgelbe Diazoamidoverbindung aus, welche beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin in Acetyldiamidoazobenzol, $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(C_2H_3O)H$, übergeht, das man durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt [2]).

Parazoanilin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, flachen, goldgelben Nadeln, welche bei 235° schmelzen. Setzt man Salzsäure allmälig zur alkoholischen Lösung, so nimmt sie erst eine dunkelgrüne Farbe, die allmälig in Roth übergeht, an, was auf der Bildung eines normalen und sauren Salzes beruht; das normale Salz, $C_{12}H_{12}N_4(ClH)_2$, krystallisirt in fast schwarzen, grün schillernden Nadeln.

Paramidobenzolazodimethylanilin, $C_6H_4(NH_2)N_2.C_6H_4N(CH_3)_2$, nennt Meldola eine Base, welche entsteht, indem man eine wässerige Lösung von Diazoparanitrobenzolchlorid zu einer gut gekühlten Lösung von salzsaurem Dimethylanilin setzt, wobei chlorwasserstoffsaures Paranitrobenzolazodimethylamin entsteht, welches in langen, rothen Nadeln mit prachtvoll blauem Metallglanze krystallisirt. Durch Ammoniak erhält man die freie Base, welche sich aus der heissen, weingeistigen Lösung in rothbraunen, mikroskopischen Nadeln abscheidet, die bei 229° bis 230° schmelzen und von alkoholischem Ammoniumsulfid in die Amidoverbindung verwandelt werden. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen, ziegelrothen Nadeln mit schwachem Metallglanz, welche bei 182° bis 183° schmelzen; ihre Salze sind leicht in Wasser mit rother Farbe löslich. Setzt man Essigsäure oder Oxalsäure zu der alkoholischen Lösung, so färbt sie sich grün, und auf Zusatz von Wasser roth. Erhitzt man die Base mit Anilin und salzsaurem Anilin, so erhält man einen violetten Farbstoff, welcher zur Classe der Induline gehört (§. 191).

Salpetrige Säure führt die Base in eine Diazoverbindung über, deren stark verdünnte, neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung an der Luft eine prachtvoll blaue Farbe annimmt, welche bald unter Abscheidung brauner Flocken verschwindet. Mittelst dieser Reaction kann man leichter und besser als mit Metadiamidobenzol (§. 144) Spuren von sal-

[1]) Mixter, Ann. chem. Journ. **5**, 1 u. 282. [2]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 343.

petriger Säure nachweisen, da 1 Theil Natriumnitrit in 64 000 Theilen Wasser noch eine deutliche Färbung giebt.

Wird die Base in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub behandelt, so entsteht Dimethyldiamidobenzol [1]).

(180) Azyline. Mit diesem Namen bezeichnen Lippmann und Fleissner [2]) eine Gruppe von Verbindungen, welche durch Einwirkung von Stickoxid auf tertiäre Amidoverbindungen entstehen:

$$2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,NO = (CH_3)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2 + H_2O + O.$$

Hierbei wird natürlich kein Sauerstoff frei, sondern es bilden sich harzige Oxydationsproducte.

Dieselbe Verbindung erhielt Nölting, indem er Natriumnitrit zu einer gut gekühlten, salzsauren Lösung von Dimethylparadiamidobenzol setzte und nach einiger Zeit eine Lösung von Dimethylanilin in Eisessig zufügte:

$$(CH_3)_2NC_6H_4N{=}NCl + C_6H_5N(CH_3)_2$$
$$= (CH_3)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2 + HCl.$$

Ferner entsteht sie durch Einwirkung von Methyljodid auf Paramidobenzolazodimethylanilin [3]).

Dimethylanilinazylin, $N_2[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$, scheidet sich aus Benzol in rothen Krystallen aus, welche bei 266° zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen und sich in Eisessig mit tiefgrüner Farbe lösen.

Diäthylanilinazylin, $N_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist löslich und krystallisirt in röthlichbraunen, monoklinen Nadeln mit blauem Flächenschimmer, welche bei 170° schmelzen. Setzt man Kaliumnitrit zu seiner essigsauren Lösung, so entsteht Paranitrosodiäthylanilin, und Reductionsmittel spalten es in zwei Molecüle Diäthylparadiamidobenzol.

Die Azyline sind Farbstoffe, welche wegen der kostspieligen Darstellung keine Verwendung gefunden haben. Sie leiten sich, wie auch das Amidobenzolazodimethylanilin, vom Parazoanilin ab, das man daher auch Azylin nennen kann, wonach denn die anderen Verbindungen am kürzesten mit folgenden Namen bezeichnet werden:

Dimethylparazoanilin oder Dimethylazylin,
Tetramethylparazoanilin oder Tetramethylazylin,
Teträthylparazoanilin oder Teträthylazylin.

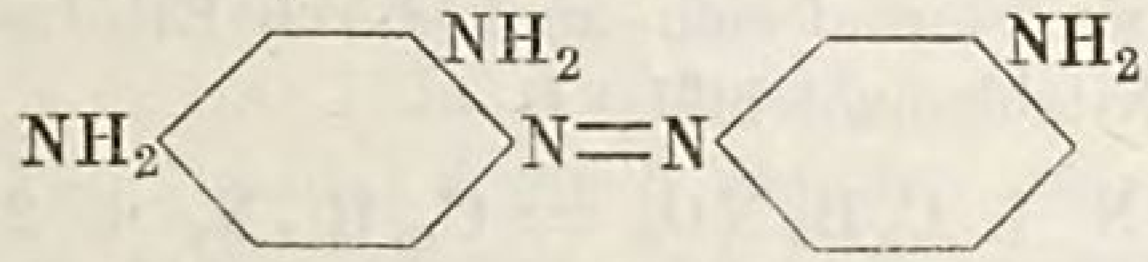
Triamidoazobenzol, $NH_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_3(NH_2)_2$. Das salzsaure Salz dieser Base, $C_{12}H_{13}N_5(ClH)_2$, ist ein schön brauner Farbstoff, welcher zuerst von Roberts, Dale & Co. dargestellt und unter dem Namen Manchesterbraun in den Handel gebracht wurde. Es wird auch Phenylenbraun, Vesuvin u. s. w. genannt und als braune, krystalli-

[1]) Journ. Chem. Soc. 1884, **1**, 106. [2]) Monatsh. Chem. **3**, 705; Ber. deutsch. chem. Ges **13**, 2163; **16**, 1415. [3]) Nölting, ibid. **18**, 1143.

nische Masse erhalten, indem man eine kalte, verdünnte Lösung von salzsaurem Metadiamidobenzol, gewöhnlich Phenylendiamin genannt, mit Natriumnitritlösung mischt. Es wird besonders in der Wollfärberei benutzt. Wie schon erwähnt, wird wegen der leichten Bildung dieses Farbstoffs und seiner intensiven Farbe Metadiamidobenzol als ein empfindliches Reagens auf salpetrige Säure benutzt (§. 144).

Das käufliche Product enthält noch andere Basen in geringer Menge; zersetzt man es mit Ammoniak und kocht das Gemenge mit Wasser aus, so geht Triamidoazobenzol in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in gelbbraunen Blättchen, welche bei 137° schmelzen [1]).

Seine Constitution ergiebt sich aus der des Chrysoïdins und wird durch folgende Formel dargestellt:



Azodibenzolphenylendiamin, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$, erhielt Griess durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Metadiamidobenzol. Es krystallisirt aus Chloroform in schönen, braunrothen Nadeln, welche bei 185° schmelzen. Von dem isomeren Diamidodisazobenzol (§. 179) unterscheidet es sich dadurch, dass es eine ziemlich starke, zweisäurige Base ist [2]).

Die Induline.

(181) Mit diesem Namen bezeichnet H. Caro eine eigenthümliche Gruppe blauer, violetter und schwarzer Farbstoffe, welche im Handel auch die Namen Indigoersatz, Bengalin, Nigrosin, Bleu-Noir, Bleu-Coupier, Gris-Coupier, Blackley Blue u. s. w. führen. Dieselben werden in der Färberei und Kattundruckerei hauptsächlich zur Erzeugung der sogenannten Modefarben verwendet, da sie ächt färben, aber keine brillanten Töne erzeugen. Man benutzt sie auch für die Darstellung von Tinte und für Lackfirnisse [3]).

Die wasserlöslichen Induline sind die Alkalisalze von Indulinsulfonsäuren, während die spritlöslichen aus den salzsauren oder schwefelsauren Salzen der Farbbasen bestehen, leicht in Weingeist und zum Theil auch in Wasser löslich sind.

Der erste Farbstoff dieser Gruppe, das Indulin *par excellence*, wurde 1863 von John Dale und H. Caro dargestellt, indem sie eine Lösung von Natriumnitrit mit salzsaurem Anilin erhitzten [3]). Nach Hofmann und Geyger wirkt dabei das sich zuerst bildende Amidoazobenzol auf das überschüssige Anilin in folgender Weise ein:

[1]) Caro und Griess, Zeitschr. Chem. [2] 3, 278. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2033. [3]) Caro, Die Induline, Neues Handwörterb. d. Chem. 3, 789.

$$C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_7N = C_{18}H_{15}N_3 + NH_3.$$

Sie nennen den Farbstoff Azodiphenylblau; sein salzsaures Salz ist ein krystallinisches Pulver, welches nicht in Wasser löslich ist und sich in heissem Weingeist mit violettblauer Farbe löst [1]).

Azodiphenylblau entsteht auch, wenn man Phenylamidoazobenzolsulfonsäure (§. 178) mit Anilin erhitzt [2]):

$$C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_4.NH(C_6H_5) + C_6H_7N =$$
$$C_6H_4(SO_3H)NH_2 + C_{18}H_{15}N_3.$$

Ferner bildet es sich, wenn man salzsaures Anilin mit Nitrobenzol erhitzt; bei höherer Temperatur und in Gegenwart von Salzsäure geht es in Triphenylendiamin, $C_{18}H_{12}N_2$, über, welches ein dem Azodiphenylblau ähnlicher Körper ist und sich auch durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Nitrobenzol bildet [3]):

$$C_{12}H_{11}N + C_6H_5NO_2 = C_{18}H_{12}N_2 + 2H_2O.$$

Mit dem Azodiphenylblau isomer, oder vielleicht identisch, ist das Violanilin, welches durch Erhitzen von Anilin mit Arsensäure entsteht [4]) und sich bei der Fabrikation von Rosanilin als Nebenproduct bildet; man gewinnt es aus den bei der Reinigung derselben erhaltenen Rückständen.

Nach den Untersuchungen von Thomas und Witt ist die Reaction, welche beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Amidoazobenzol stattfindet, kein so einfacher Vorgang, als bis dahin angenommen wurde, sondern man erhält, neben Azodiphenylblau oder dem typischen Indulin, noch eine Reihe anderer Induline [5]).

Um dieselben darzustellen lässt man ein Gemisch von 4 Thln. Anilin, 1 Thl. salzsaurem Anilin und 2 Thln. Diazoamidobenzol 24 Stunden stehen, damit sich letzteres in Amidoazobenzol verwandelt. Erhitzt man nun auf 100°, so entsteht zunächst Azophenin, $C_{36}H_{29}N_5$, eine einsäurige Base, welche Kimich zuerst durch Erhitzen von Nitrosophenol mit essigsaurem Anilin erhielt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Anilin in granatrothen Blättchen, welche bei 236° bis 237° schmelzen und sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen, die beim Erhitzen auf 300° in Himmelblau übergeht. Verdünnt man mit Wasser, so nimmt die Lösung eine carminrothe Fluorescenz an. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Azophenin entstehen verschiedene Körper, worunter Anilin und Paradiamidobenzol aufgefunden wurden.

Wenn man das oben erwähnte Gemisch, nach der Bildung des Azophenins, auf 125° bis 130° erhitzt, so färbt es sich blau; das Azophenin verschwindet und nach 12 Stunden ist die Bildung der Farbstoffe be-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 472. [2]) Witt, ibid. **17**, 74. [3]) Wichelhaus und Dechend, ibid. 8, 1609. [4]) Girard, de Laire und Chapoteaut, Ann. Chem. Pharm. **142**, 309. [5]) Journ. chem. Soc. 1883, **1**, 112; Witt, loc. cit.

endigt. Lässt man langsam erkalten, so krystallisirt salzsaures Indulin 3 **B**, $C_{30}H_{23}N_5.HCl$, in glänzend braunen Blättchen aus. Die daraus erhaltene Base bildet warzige Krystalle, welche sich in Anilin und Weingeist mit Purpurfarbe lösen; ihre Salze färben Wolle und Seide hellblau, ihre Sulfonsäure aber tiefblau, während man auf Baumwolle damit ein zartes, ächtes Grau erzeugt.

Die Mutterlauge von 3 B enthält salzsaures Indulin, $C_{18}H_{15}N_3HCl$, welches mit Azodiphenylblau identisch ist; die daraus gewonnene Sulfonsäure ist in Wasser unlöslich, während ihre Salze sich mit röthlichblauer Farbe lösen und leicht Seide färben.

Indulin 6 **B**, $C_{36}H_{27}N_5.HCl$, bildet sich, wenn man die Temperatur auf 165° bis 170° steigen lässt; man erhält es am besten, indem man ein Gemisch von 100 Thln. Amidoazobenzol, 130 Thln. salzsaurem Anilin und 300 Thln. Anilin 4 bis 5 Stunden auf 110° erhitzt, dann 65 Thle. salzsaures Anilin zusetzt und nun während 24 Stunden die oben angegebene Temperatur von 165° bis 170° einhält. Das Salz bildet grün schimmernde Krystalle, welche leicht Chlorwasserstoff abgeben. Die durch Alkalien daraus abgeschiedene Base krystallisirt aus Anilin in metallisch grün glänzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Sulfonsäuren, deren Salze werthvolle blaue Farbstoffe sind.

Blaue Indulinfarbstoffe entstehen auch, wenn man statt Amidoazobenzol u. s. w. Amidoazonaphtalin, $C_{20}H_{15}N_3$, anwendet; ersetzt man aber das Anilin durch Orthotoluidin, $C_6H_4(NH_2)CH_3$, oder Amidonaphtalin, $C_{10}H_7(NH_2)$, so werden rothe Farbstoffe erhalten.

Durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin, Nitrobenzol, Salzsäure und Eisenspänen erhält man Induline, die ein tiefblaues Schwarz färben, wie auch die Nigrosine, welche man gewinnt, indem man, statt Eisenspänen, Oxydationsmittel, wie Arsensäure, Zinntetrachlorid u. s. w. zusetzt. Man benutzt sie, um graue, graublaue bis schwarzblaue Töne auf Seide, Wolle, Leder u. s. w. zu erzeugen. Das oben erwähnte Violanilin wird ebenfalls zur Darstellung verschiedener Induline benutzt, indem man es mit Anilin und Essigsäure erhitzt [1]).

Die wasserlöslichen Induline dienen zur Darstellung farbiger Tinten; nach R. Böttger erhält man eine, welche Stahlfedern nicht angreift und weder von Säuren noch Alkalien verändert wird, wenn man 4 g Nigrosin [2]) mit einem Gemische von 24 g Weingeist und 60 Tropfen Salzsäure zusammenreibt und die tiefblaue Flüssigkeit mit einer heissen Lösung von 6 g arabischem Gummi in 100 g Wasser verdünnt. Wendet man statt Gummiwasser eine Lösung von 6 g Schellack in 100 g Weingeist an, so erhält man einen Lackfirniss, der auf schwarz gebeiztem

[1]) Wolff, Jahresb. Chem. 1879, 1159. [2]) Von ihm irrthümlich Anilinschwarz genannt; Schultz, Chem. Steinkohlentheer 1046.

Holze, Leder oder Messing einen Ueberzug erzeugt, welcher sich durch seine tiefe Schwärze auszeichnet.

(182) Anilinschwarz ist ein Oxydationsproduct des Anilins, welches beim Kattundrucke viel angewandt wird, da es sich durch seine Aechtheit und tiefe Schwärze auszeichnet und leicht auf dem Gewebe selbst, in Verbindung mit anderen Farben, namentlich solchen, welche durch Dämpfen fixirt werden, erzeugt werden kann.

Runge beobachtete schon 1834, dass, wenn man eine auf 100^0 erhitzte Porcellanplatte mit einer Lösung von Kupferchlorid bestreicht und sobald sie trocken geworden einen Tropfen salpetersaurer Anilinlösung darauf bringt, sofort ein grünschwarzer Fleck entsteht (§. 118).

Fritzsche fand dann 1843, dass durch Einwirkung von Kaliumchlorat auf eine Lösung von salzsaurem Anilin ein dunkelblauer Niederschlag entsteht [1]), welcher nach Hofmann auch durch chlorige Säure erzeugt wird [2]). Wilm benutzte 1860 diese Reaction zum Färben von Baumwolle, und in demselben Jahre fanden Calvert, Cliff und Lowe in Manchester, dass wenn man auf mit einer verdünnten Lösung von Kaliumchlorat getränktes und getrocknetes Baumwollenzeug eine Lösung von salzsaurem Anilin druckt, sich allmälig ein Grün entwickelt, welches in der Faser fixirt ist und durch Waschen nicht entfernt werden kann. Indem man dann den Kattun durch eine Lösung von Kaliumdichromat passirt, so geht das Emeraldin in das schwarzblaue Azurin über.

John Lightfoot in Accrington, Lancashire, beobachtete dann 1863, dass wenn eine Mischung von Kaliumchlorat, salzsaurem Anilin und Kupferchlorid aufgedruckt wird, sich auf dem Zeuge, beim Hängen in der Oxydationskammer, ein tiefes Grün entwickelt, welches durch Seifen schön tief schwarz wird.

Das Anilinschwarz fand bald wegen seiner Aechtheit allgemeine Aufnahme; es stellte sich aber heraus, dass die obige Mischung die Metalltheile der Druckmaschinen, sowie das Gewebe stark angriff, weshalb man auf Verbesserungen sinnen musste. Von den verschiedenen Vorschlägen, welche gemacht wurden, um diese Uebelstände zu beseitigen, hat sich der von Lauth praktisch bewährt. Statt eines löslichen Kupfersalzes wendet man Kupfersulfid an, das man durch Zersetzung von Kupfervitriol mit Natriumsulfid erhält und welches nur allmälig oxydirt wird; ausserdem verhindert es das Auftreten freier Salzsäure oder Oxide des Chlors.

Lightfoot beobachtete schon, dass man statt Salze des Kupfers auch die anderer Metalle, wie die des Eisens, Cers, Vanadins u. s. w. anwenden kann. Die Verbindungen der letzteren waren damals so selten, dass Niemandem im Traume einfiel, sie beim Kattundrucke zu verwenden. Seitdem ist aber Ammoniumvanadat ein Handelsartikel geworden und

[1]) Journ. prakt. Chem. 28, 202. [2]) Ann. Chem. Pharm. 47, 67.

wird nach dem Vorschlage von Guyard vielfach statt Kupfersulfid benutzt, da es schon in äusserst geringer Menge wirkt und ein sehr schönes Schwarz erzeugt. Ausserdem werden bei seiner Anwendung die Abstreichmesser und Walzen der Druckmaschinen nicht angegriffen. Statt des schwer löslichen Kaliumchlorats wendet man jetzt das leichter lösliche Natriumsalz oder Baryumsalz an.

Bei der Bildung des Anilinschwarzes wirken die angewandten Metallverbindungen als Sauerstoffüberträger, weshalb man nur solche verwenden kann, die leicht aus einer höheren Oxydationsstufe in eine niedere übergehen und letztere dann durch das Chlorat rasch wieder oxydirt wird [1]).

Ein Uebelstand, welcher bei Anwendung des Schwarzes sich anfänglich geltend machte, war das Nachgrünen, indem es beim Aufbewahren einen schmutziggrünen Ton annahm. Die Ursache derselben fand man im Schwefeldioxid, welches durch Verbrennen von schlecht gereinigtem Leuchtgas entsteht; auch andere verdünnte Mineralsäuren bringen dieselbe Wirkung, welche durch Waschen und Seifen wieder aufgehoben wird. Man vermeidet das Nachgrünen jetzt ganz, indem man das Zeug, nachdem das Schwarz sich entwickelt hat, durch eine verdünnte, mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat zieht (Jeanmaire).

Nach Köchlin färbt sich nur das kalt dargestellte Anilinschwarz grün, nicht aber, wenn es bei 70^0 entwickelt wird.

Anilinschwarz entsteht auch durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf schwefelsaures Anilin [2]), sowie durch die Elektrolyse von Anilinsalzen, wobei es sich am positiven Pol ausscheidet [3]).

Die Homologen des Anilins haben mit der Bildung des Schwarz Nichts zu thun, weshalb man beim Kattundrucke das schönste und tiefste Schwarz bei Anwendung von reinem Anilin erhält.

Anilinschwarz ist amorph, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und eine schwache Base, welche Nigranilin, $C_{30}H_{25}N_5$, genannt wird. Sie bildet mit zwei Aequivalenten einer Säure dunkelgrüne, unbeständige Salze, welche schon von Wasser theilweise zersetzt werden. Behandelt man sie oder die Base mit einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumdichromat, so entsteht, wie schon erwähnt, das „nicht nachgrünende Schwarz“, ein violettschwarzes Pulver, welches beim Reiben einen etwas gelblichen Metallglanz annimmt. Nach Nietzki ist es das Chromat und enthält etwa 8·2 Proc. Chromtrioxid, CrO_3. Wässerige schwefelige Säure erzeugt wieder das nachgrünende Schwarz und Chromsesquioxid geht in Lösung (Nietzki).

Zu einer anderen Auffassung des Anilinschwarz kamen Liechti und Suida. Durch Einwirkung von Baryumchlorat auf schwefelsaures Anilin

[1]) Guyard, Bull. Soc. chim. [2] 15, 58. [2]) R. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 144. [3]) Coquillon, ibid. 8, 1345; 9, 352; Goppelsröder, ibid. 9, 59, 357, 1033.

erhielten sie chlorsaures Anilin, welches bei Abschluss von Luft in farblosen Prismen krystallisirt, die an der Luft schwarzblau und stahlglänzend werden und vollständig in Pseudomorphosen von Anilinschwarz oder Emeraldin, $C_{18}H_{14}ClN_3$, übergehen, aus denen das Chlor, welches auch in allen Salzen dieser Verbindung enthalten ist, selbst durch Silberoxid nicht entfernt werden kann. Das „nicht nachgrünende Schwarz" ist kein Chromat, sondern enthält Chromoxid, Cr_2O_3, und bildet sich auch durch Einwirkung von Chlorkalklösung und anderen Oxydationsmitteln auf Emeraldin, dessen Oxydationsproduct es ist und daher Sauerstoff enthält, während ein Theil des Kohlenstoffs bei seiner Bildung als Kohlendioxid austritt [1]).

Anilinschwarz löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Sulfonsäuren, deren Alkalisalze sich in Wasser mit blauschwarzer Farbe lösen. Die Lösung wird durch Reductionsmittel entfärbt, nimmt aber an der Luft die ursprüngliche Farbe wieder an.

Erhitzt man Anilinschwarz mit essigsaurem Anilin, so entsteht ein Indulin, dessen chlorwasserstoffsaures Salz in kupferglänzenden Nadeln krystallisirt.

Wird Anilinschwarz mit Chromsäurelösung oxydirt, so bildet sich Chinon in reichlicher Menge, und behandelt man es anhaltend mit Zinn und Salzsäure, oder Jodwasserstoff und Phosphor, so erhält man Paradiamidobenzol und Paradiamidodiphenylamin, neben harzartigen Producten, welche Kohlenwasserstoffe enthalten [2]).

Erhitzt man es mit Zinkstaub, so bilden sich Diphenylamin, Diphenylendiamin, Diamidodiphenylamin, neben kleineren Mengen von Anilin, Paradiamidobenzol und Ammoniak (Liechti und Suida).

Mauveïn und die Safranine.

(183) Der erste Anilinfarbstoff, welcher praktische Anwendung fand, wurde von W. H. Perkin in den Osterferien 1856 entdeckt [3]). Er berichtet darüber:

„It has been known for many years that the hypochlorites react on aniline or its salts, producing a purple solution. In fact, hypochlorites are the distinguishing test for aniline; but nothing definite was known of the nature of this purple solution, it being simply stated that aniline produced with hypochlorites a purple liquid, but that its colour was very fugitive."

„As many absurd statements have been made respecting the discovery of aniline purple, I will just briefly mention how it was that I first became acquainted with it."

[1]) Dingl. polyt. Journ. **254**, 265. [2]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1093. [3]) Privatmittheilung.

„In the early part of 1856, I commenced an investigation on the artificial formation of quinine. To obtain this base, I proposed to act on toluidine with iodide of allyl, so as to form allyl-toluidine, which has the formula:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = C_{10}H_{13}N.$$

thinking it not improbable that by oxidising this, I might obtain the desired results, thus:

$$\underbrace{2(C_{10}H_{13}N)}_{\text{Allyl-toluidine}} + O_3 = \underbrace{C_{20}H_{24}N_2O_2}_{\text{Quinine}} + H_2O.$$

For this purpose, I mixed the neutral sulphate of allyl-toluidine with bichromate of potassium; but, instead of quinine, I obtained a dirty reddish brown precipitate. Nevertheless, being anxious to know more about this curious reaction, I proceeded to examine a more simple base under the same circumstances. For this purpose I selected aniline, and treated its sulphate with bichromate of potassium. The mixture produced nothing but a very unpromising precipitate; but, on investigating this precipitate, I found it to contain that substance which is now, I may say, a commercial necessity, namely, *aniline purple* [1])."

Der erste Anilinfarbstoff machte das grösste Aufsehen; Perkin patentirte ihn am 26. August 1856 und stellte ihn im Grossen dar. Bald darauf wurden andere Patente genommen, um diesen Farbstoff darzustellen, welcher im Handel unter verschiedenen Namen, wie Tyrian Purple, Anilinviolett, Perkin's Violett, Malvenfarbe oder Mauve u. s. w. vorkam; von diesen wurde der letztere Name allgemein angenommen.

Nachdem Perkin den Farbstoff entdeckt hatte, untersuchte er natürlich auch die Einwirkung von Chlorkalk auf Anilinsalze, um festzustellen, ob sich dabei Anilinpurpur bilde oder nicht, erhielt aber keine bestimmten Resultate. Einige Jahre darauf wurde aber in Frankreich Mauve vermittelst Runge's Reaction im Grossen dargestellt, und Perkin fand, dass man den Farbstoff auf diese Weise leicht gewinnen kann; derselbe aber nicht das erste Product der Einwirkung von Chlorkalk auf Anilinsalze ist. Runge gab bekanntlich an, dass eine blaue Färbung entstehe, weshalb er Anilin den Namen Kyanol gab. Diese Färbung entsteht auch, wenn man zu einer Lösung von salzsaurem Anilin eine sehr verdünnte Lösung von Chlorkalk in kleinen Mengen allmälig zufügt. Setzt man aber zu viel Chlorkalk hinzu, so entstehen braune Producte und die Lösung nimmt eine schmutzigviolette Farbe an. Aus der rein blauen Lösung fällt Kochsalz eine dunkele, theerartige Masse, welcher kaltes Benzol einen braunen, harzartigen Körper entzieht.

[1]) Quart. Journ. Chem. Soc. **14**, 232.

Der Rückstand, welchen Perkin als Runge's Blau bezeichnet, löst sich in Weingeist mit schön blauer Farbe und färbt Seide blau. Erhitzt man aber die Lösung, so bildet sich Mauve, welche man daher erhält, wenn man das Product der Einwirkung von Chlorkalk auf ein Anilinsalz zum Kochen erhitzt [1]).

Um Mauve nach Perkin's Verfahren darzustellen, wird eine Lösung von toluidinhaltigem, schwefelsaurem Anilin mit so viel Kaliumdichromat versetzt, dass sich normales Kaliumsulfat bildet. Nach etwa 12 Stunden hat sich ein schwarzer Niederschlag gebildet, welcher gewaschen und dann bei 100^0 getrocknet wird, worauf man ihn mit leichtem Steinkohlentheeröl auszieht, um harzartige Producte zu entfernen. Aus dem Rückstande wird durch kochenden Alkohol oder Holzgeist der Farbstoff ausgezogen, seine Ausbeute beträgt nur 4 bis 5 Proc. des angewandten Anilins.

Nach dem von Dale und Caro patentirten Verfahren, welches längere Zeit von Roberts, Dale & Co. in Manchester zur Fabrikation von Mauve benutzt wurde, wird ein Anilinsalz mit Kupferchlorid erhitzt, wobei die Lösung neutral zu halten ist. Es bildet sich ebenfalls ein schwarzer Niederschlag, welcher, wie oben angegeben ist, gereinigt wird.

Der Rückstand, welcher, nachdem der Farbstoff ausgezogen ist, hinterbleibt, ist Anilinschwarz oder ein demselben sehr ähnlicher Körper und wird als schwarzes Pigment benutzt.

Mauve ist unter den sogenannten Anilinfarbstoffen der älteste, wurde aber dennoch bald durch andere Farbstoffe, wie Hofmann's Violett, Pariser Violett u. s. w. verdrängt, welche viel vergänglicher, aber auch viel schöner sind. Jetzt wird Mauve nur noch von Poirrier in Paris in kleiner Menge dargestellt und als Paste in Handel gebracht; man benutzt es für englische Briefmarken und zum Weissnuanciren von Seide im Strange [2]).

Nach den Untersuchungen von Perkin ist Mauve das schwefelsaure Salz einer kräftigen Base, welche er Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$, nennt [3]). Dieselbe und ihre Salze werden weiter unten beschrieben.

Mauveïn ist nicht, wie angenommen wurde, ein Derivat des reinen Anilins, sondern zu seiner Bildung ist, wie Perkin fand, zugleich Paratoluidin nöthig, und dieselbe erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_7N + 3\,C_7H_9N + 5\,O = C_{27}H_{24}N_4 + 5\,H_2O.$$

Das Anilin, welches zur Fabrikation der Mauve benutzt wurde, enthielt nur einige Procent Paratoluidin, neben Orthotoluidin; dieses erklärt wohl die geringe Ausbeute, welche erhalten wurde. Mauveïn sollte demnach unter den Derivaten des Toluols beschrieben werden. Da aber seine

1) Quart. Journ. Chem. Soc. [2] **7**, 25. 2) Schultz, Steinkohlentheer, 1049.
3) Ann. Chem. Pharm. **131**, 201.

Constitution noch vollständig unbekannt ist, mag es als erster Anilinfarbstoff hier seinen Platz finden.

Bei der Darstellung der Mauve bildet sich ein ähnlicher, aber viel löslicherer Farbstoff, dessen Base Perkin als Pseudomauveïn, $C_{24}H_{20}N_4$, bezeichnet. Wie die Formel zeigt, ist dasselbe nicht ein niederes Homologes des Mauveïns. Perkin hält es für ein Derivat des reinen Anilins; denn durch Oxydation desselben erhielt er einen dem Pseudomauveïn in jeder Beziehung ähnlichen Farbstoff. Hiernach erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass die aus Anilin mit Chlorkalk erhaltene Mauve ein Salz des Pseudomauveïns ist.

(184) Ausser diesem beobachtete Perkin schon früher einen schönen rothen Farbstoff, welcher ein Oxydationsproduct des Mauveïns ist und sich leicht daraus gewinnen lässt. Derselbe wurde eine Zeit lang unter dem Namen Anilinpink oder Safranin in den Handel gebracht; seine Darstellung wurde aber wegen ihrer Kostspieligkeit aufgegeben.

Einige Zeit darauf erschien ein Safranin mit ganz ähnlichen Eigenschaften im Handel, welches jetzt noch dargestellt wird und ein Derivat des Orthotoluidins ist. Nach der Untersuchung von Hofmann und Geyger hat es die Formel $C_{21}H_{21}N_4Cl$ und wird nicht durch Alkalien, sondern nur durch Silberoxid zersetzt[1]). Man nennt dasselbe jetzt Tolusafranin, zum Unterschiede von dem aus Mauveïn erhaltenen, welches das nächst niedere Homologe ist[2]) und von Perkin Parasafranin genannt wird.

Seitdem hat man eine ganze Reihe von Safraninen entdeckt. Eine allgemeine Bildungsweise derselben ist die Oxydation eines Gemisches von einem Molecüle einer Paradiamidobase mit zwei Molecülen einer Monamidobase in heisser wässeriger, neutraler Lösung. Als Oxydationsmittel wendet man am besten Kaliumdichromat an. Die einfachste Verbindung der Gruppe, das Phenosafranin, wird aus Paradiamidobenzol und Anilin erhalten:

$$C_6H_8N_2 + 2\,C_6H_7N + 4\,O = C_{18}H_{14}N_4 + 4\,H_2O.$$

Hierbei entsteht aber nicht die freie Base, sondern ein Salz derselben, da man mit Salzen der Amidobasen arbeiten muss. Wendet man die Hydrochlorate an, so erhält man das Chlorid $C_{18}H_{15}N_4Cl$, welches gewöhnlich als chlorwasserstoffsaures Phenosafranin, $C_{18}H_{14}N_4 . HCl$, betrachtet wird, obgleich es sich, wie alle Salze der Safranine, als das Salz eines zusammengesetzten Ammoniums verhält und die Base daher wohl ein Hydroxid, $C_{18}H_{15}N_4OH$, ist. Im Folgenden sollen indessen die bis jetzt für die Körper gebräuchlichen Formeln benutzt werden.

Safranine bilden sich auch, wenn man ein Molecül Anilin und ein Molecül Orthotoluidin oder Metatoluidin anwendet, sowie wenn man zwei

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 526. [2]) Dale u. Schorlemmer, Journ. Chem. Soc. 1879, 1, 682; Perkin, ibid. 728.

Molecüle der letzteren zusammen mit Paradiamidobenzol oxydirt. Man kann ferner ein Molecül dieser Monoamidobasen durch Paratoluidin ersetzen, während, wenn man nur das letztere anwendet, die Farbstoffbildung nicht stattfindet. Ein Molecül Anilin kann auch durch Monomethylanilin, Dimethylanilin u. s. w. vertreten werden, während zwei Molecüle secundärer oder tertiärer Monamine keine Safranine liefern. Letztere entstehen auch bei Anwendung des asymmetrischen Diäthyldiamidobenzols, $NH_2 . C_6H_4N(C_2H_5)_2$, aber nicht aus dem symmetrischen $C_6H_4(NH . C_2H_5)_2$.

Statt der Paradiamine können auch Körper benutzt werden, welche durch Reduction in sie übergehen, wie die Dichlorchinonimide oder tertiäre Nitrosamine, welche als Oxydationsmittel direct auf die Monamine wirken.

Oxydirt man ein Gemisch von einem Paradiamin und Monamin in der Kälte, so entstehen zunächst blaue, grüne oder violette Körper, welche zum Theil beständig sind, zum Theil sich unter Bildung von Safraninen und anderer Körper zersetzen. Oxydirt man dieselben aber in der Wärme in Gegenwart eines Monamins, so entstehen glatt Safranine [1]).

Dieselben haben die allgemeine Formel $C_nH_{2n-22}N_4$ oder wahrscheinlicher $C_nH_{2n-21}N_4OH$; die Basen selbst sind im freien Zustande so gut wie unbekannt; ihre Salze krystallisiren fast alle sehr schön, werden durch Alkalien nicht zersetzt und sind rothe bis violette Farbstoffe. Behandelt man sie mit Reductionsmitteln, so gehen sie unter Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff in farblose Körper oder Leukosafranine über [2]), die leicht, schon bei Luftzutritt, wieder zu Safraninen oxydirt werden. Nach Nietzki nehmen sie, analog den Leukoverbindungen anderer Farbstoffe, bei der Reduction nur zwei Atome Wasserstoff auf [3]).

Alle Safranine lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön grüner Farbe; auf allmäligen Zusatz von Wasser geht die Farbe zunächst in Blaugrün und dann in ein reines Blau über. Fügt man dann mehr Wasser zu, so färbt sich die Lösung purpurblau und geht dann durch alle dazwischen liegenden Töne wieder in die ursprüngliche Farbe des Safranins über.

Dieses, sowie einige andere Thatsachen, welche später erwähnt werden, deutet darauf hin, dass die Safranine, ausser den normalen Salzen, welche ein Aequivalent einer Säure enthalten, ein einfachsaures, blaues und ein zweifachsaures, grünes Salz bilden, welche aber durch Wasser zersetzt werden. Dieses wird durch die Beobachtung von Landauer bestätigt, welcher fand, dass jeder der erwähnten Farben ein eigenes Absorptionsspectrum zukommt. „Die grüne Lösung löscht die violetten, blauen und rothen Strahlen aus; die blaugrüne verhält sich ebenso

[1]) Witt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, 255; Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 464. [2]) Bindschedler, ibid. 869. [3]) Ibid. **17**, 223.

bis auf die Nichtabsorption eines Theiles der rothen Strahlen; die blaue Lösung nimmt nur gelbes Licht hinweg und, je mehr die Farbe durch Wasserzusatz ins Violette und Rothe umschlägt, geht die Absorption auf den grünen Theil des Spectrums über."

Landauer hat ferner beobachtet, dass der Farbenwechsel auch in umgekehrter Ordnung beim Eindampfen der Lösung erfolgt und dann auf Zusatz von Wasser wie oben vorangeht. Tränkt man Fliesspapier mit einer concentrirten Lösung des Sulfats und erwärmt es bis es grün geworden ist, bringt dann einen Tropfen Wasser darauf, so entsteht sofort ein rother, mit einem tiefblauen Ring umsäumter Fleck. Landauer schliesst daraus, dass die Farbenänderung durch die Existenz verschiedener Hydrate bedingt ist [1]). Es erscheint aber wahrscheinlicher, dass die obige Erklärung richtig ist und Landauer's Präparat freie Säure enthielt.

(185) Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$, erhielt Perkin aus käuflichem krystallisirtem Anilinpurpur oder Mauve, welche, wie er fand, das schwefelsaure Salz $(C_{27}H_{24}N_4)_2SO_4H_2$ ist, indem er Kalilauge zu der siedenden Lösung setzte. Beim Erkalten schied sich die Base als krystallinisches, glitzerndes, fast schwarzes Pulver aus. Sie löst sich in Weingeist mit violetter Farbe, welche auf Zusatz von einer Säure sofort eine Purpurfarbe annimmt; starke Säuren verwandeln die Farbe in Blau und auf weiteren Zusatz in ein schmutziges Grün. In Aether und Benzol ist sie so gut wie unlöslich. Mauveïn ist eine starke Base, welche leicht Ammoniaksalze zersetzt [2]).

Salzsaures Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4.HCl$, scheidet sich aus der kochenden, alkoholischen Lösung in kleinen Prismen mit stark grünem Metallglanz aus. Es ist mässig löslich in Alkohol, weniger in Wasser und nahezu unlöslich in Aether.

Mischt man die warme alkoholische Lösung mit einer von Platinchlorid, so scheidet sich beim Erkalten Mauveïnplatinchlorid, $(C_{27}H_{24}N_4)_2H_2PtCl_6$, in hübschen grün schimmernden Krystallen aus, welche nach dem Trocknen mehr goldfarben erscheinen.

Setzt man concentrirte Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Mauveïn, so scheiden sich aus der blauen Flüssigkeit bald kupferglänzende Krystalle ab, welche im durchfallenden Lichte blau erscheinen. Dieselben sind das saure Salz $C_{27}H_{24}N_4(HCl)_2$, denn sie geben ein Platinchlorid $C_{27}H_{24}N_4.H_2PtCl_6$, das ebenfalls eine blaue Farbe und Kupferglanz hat. Beide Salze werden von Wasser zersetzt [3]).

Bromwasserstoffsaures Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4.HBr$, gleicht dem chlorwasserstoffsauren Salz, ist aber weniger löslich.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1772. 2) Ann. Chem. Pharm. **131**, 201.
3) Perkin, Journ. chem. Soc. 1879, **1**, 717.

Jodwasserstoffsaures Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4 . HJ$, krystallisirt in Prismen mit grünem Metallglanze und ist noch weniger löslich als das vorhergehende Salz.

Saures kohlensaures Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4 . H_2CO_3$. Bringt man eine Lösung der Base in eine mit Quecksilber abgesperrte und mit Kohlendioxid gefüllte Glasröhre, so wird letzteres rasch absorbirt und die violette Lösung nimmt eine Purpurfarbe an. Um das Carbonat darzustellen, muss man Kohlendioxid durch siedenden Alkohol leiten, in welchem Mauveïn suspendirt ist. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in grünmetallisch glänzenden Prismen aus, welchen, wie es scheint, etwas normales Carbonat beigemischt ist. Das Salz verliert an der Luft rasch Kohlendioxid und bei 100^0 vollständig.

Essigsaures Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4 . C_2H_4O_2$, bildet ebenfalls schöne, grün metallisch schimmernde Krystalle.

Aethylmauveïn wurde früher im Grossen dargestellt; man erhielt es durch Erhitzen des Acetats mit Aethyljodid und Weingeist, die erkaltete Lösung wurde von dem auskrystallisirten, jodwasserstoffsauren Mauveïn abfiltrirt, das überschüssige Aethyljodid durch Destillation entfernt und der mit Weingeist verdünnte Rückstand, unter dem Namen „Dahlia“, in den Handel gebracht. Es färbt einen Ton, welcher zwischen Mauveïn und Rosanilin liegt und ist so ächt wie Mauve. Bei seiner Darstellung bildeten sich manchmal prachtvolle Krystalle mit grün goldenem Metallglanze, welche die Zusammensetzung: $C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_5 . HJ . J_2$ haben.

Salzsaures Aethylmauveïn, $C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4 . HCl$, wurde aus dem jodwasserstoffsauren Salz durch Doppelzersetzung mit Kochsalz gewonnen. Es ist ein krystallinisches, braunrothes Pulver, das sich leicht in Weingeist mit schön purpurrother Farbe löst und durch Alkalien nicht zersetzt wird. Das Nitrat bildet schöne, grün metallisch glänzende Krystalle.

Pseudomauveïn, $C_{24}H_{20}N_4$, ist sehr leicht löslich in Alkohol; lässt man die Lösung verdunsten, und zerreibt den Rückstand mit Wasser, so nimmt die Flüssigkeit Atlasglanz an, woraus wohl hervorgeht, dass die Base krystallinisch ist. Sie färbt denselben Ton wie Mauveïn, giebt mit Schwefelsäure dieselben Reactionen und absorbirt leicht Kohlendioxid.

Salzsaures Pseudomauveïn, $C_{24}H_{20}N_4 . HCl$, wird aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure durch starke Salzsäure gefällt. Es ist ziemlich löslich in Wasser und so leicht in Alkohol, dass man die Lösung zum Syrup eindampfen kann, ohne dass sich das Salz ausscheidet; verdampft man zur Trockne, so bleibt ein Rückstand mit goldgrünem Metallglanze.

(186) Parasafranin, $C_{20}H_{18}N_4$, erhält man durch allmäligen Zusatz von Bleiperoxid zu einer kochenden, mit Essigsäure versetzten Lösung

von Mauve[1]; statt des Bleiperoxids kann man auch Braunstein anwenden und mit Schwefelsäure ansäuern[2]. Neben Parasafranin bildet sich dabei ein viel weniger löslicher, purpurner Farbstoff, welcher durch weitere Oxydation farblose Producte liefert. Derselbe hängt dem Parasafranin hartnäckig an; man reinigt es, indem man Natronlauge zur concentrirten Lösung setzt, filtrirt, durch Zusatz von Kochsalz das Parasafranin fällt und diese Operationen wiederholt, bis die Beimischung entfernt ist. Das Product besteht aus dem chlorwasserstoffsauren Salze, welches man durch Umkrystallisiren aus Wasser und verdünnter Salzsäure rein erhält.

Salzsaures Parasafranin, $C_{20}H_{18}N_4.HCl$, bildet metallisch grün glänzende, dem Fuchsin ähnliche Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen und Seide prachtvoll scharlachroth färben.

Salpetersaures Parasafranin, $C_{20}H_{18}N_4.HNO_3$, ist wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus heissem Weingeist in langen Nadeln mit dunkelgrünem Metallglanze, die im durchfallenden Lichte dunkelgranatroth erscheinen.

Phenosafranin, $C_{18}H_{14}N_4$, entsteht nicht nur durch Oxydation einer heissen Lösung von zwei Molecülen Anilin und einem Molecül Paradiamidobenzol[3] oder gleicher Molecüle Anilin und Paradiamidodiphenylamin mit Kaliumdichromat[4], sondern auch, indem man Anilin mit salpetriger Säure behandelt, das Product, welches Amidoazobenzol enthält, mit Salzsäure und Zinkstaub reducirt und dann mit einer kochenden Lösung von Kaliumdichromat oxydirt[5].

Durch Oxydation von Pseudomauveïn entsteht ein dem Parasafranin ähnlicher Farbstoff (Perkin), welcher vielleicht Phenosafranin ist.

Chlorwasserstoffsaures Phenosafranin, $C_{18}H_{14}N_4.HCl$, krystallisirt in cantharidengrünen, flachen Nadeln, welche schwer in kaltem und leicht in heissem Wasser löslich sind. Salzsäure schlägt es aus seiner Lösung fast vollständig nieder. Das Nitrat ist ein ähnlicher Körper, welcher fast noch schöner krystallisirt, und das Sulfat bildet lange stahlblaue Nadeln. Erhitzt man das Chlorid mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich Diacetylphenosafraninchlorid, $C_{18}H_{11}N_4(C_2H_3O)_2.HCl$, das in braunrothen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisirt, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich in weingeistiger, schwacher Natronlauge mit violettrother Farbe lösen, während sie beim Erhitzen mit stark alkalischer Lösung in Essigsäure und Phenosafranin gespalten werden.

Versetzt man die mit Chlorwasserstoff angesäuerte Lösung des Phenosafranins mit Natriumnitrit, so färbt sie sich blau, und auf Zusatz von Goldchlorid scheiden sich feine, grünlich graue Nadeln von Diazopheno-

1) Perkin, Journ. chem. Soc. 1879, 1, 728. 2) Dale u. Schorlemmer, ibid. 682. 3) Witt, Journ. Chem. Industry, 1882. 4) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 466. 5) Bindschedler, ibid. 16, 870.

safraninaurichlorid, $C_{18}H_{13}N_5Cl_2(AuCl_3)_2$, aus. Das entsprechende Chlorid hat daher die Zusammensetzung: $C_{18}H_{13}N_3Cl . N{\equiv}NCl$. Da die Salze des zweisäurigen Diazophenosafranins blau gefärbt sind, wie die unbeständigen, einfachsauren des Phenosafranins, so erschien es wahrscheinlich, dass auch die zweifachsauren, grünen Salze eine Diazoverbindung, deren Chlorid die Formel $C_{18}H_{12}N_2Cl(N_2Cl)_2$ hat, bilden. Nietzki versetzte daher die grüne, schwefelsaure Lösung mit so viel Wasser, dass die Farbe eben anfing in Blaugrün überzugehen und fügte dann der mit Eis abgekühlten Flüssigkeit Natriumnitrit zu. Beim Verdünnen mit Wasser behielt die Lösung ihre grüne Farbe bei; es hatte sich offenbar eine Diazoverbindung gebildet, welche aber, wegen ihrer Unbeständigkeit, nicht näher untersucht werden konnte.

Erhitzt man Phenosafranin mit concentrirter Salzsäure auf 170°, so entsteht, unter Austritt von Ammoniak, ein Körper, welcher die grösste Aehnlichkeit mit Anilinschwarz hat (Nietzki).

(187) Dimethylphenylengrün, $C_{16}H_{19}N_3$. Behandelt man eine auf etwa 30° erwärmte, wässerige Lösung gleicher Molecüle von Dimethylanilin und Dimethylparadiamidobenzol in Gegenwart von Zinkchlorid mit so viel Kaliumchromat, dass zwei Atome Sauerstoff abgegeben werden können, so scheiden sich nach wenigen Minuten prachtvolle, kupferglänzende Krystalle von $(C_{16}H_{20}N_3Cl)_2ZnCl_2$ aus, welche in Weingeist unlöslich sind, sich aber leicht in Wasser mit grüner Farbe lösen. Die Lösung färbt Seide gelbgrün; die Farbe ist aber sehr unächt[1]). Alkalien ändern die Farbe in Blau und Säuren in schmutzig Violett; erhitzt man die saure Lösung, so entfärbt sie sich unter Bildung von Chinon. Durch Einwirkung von Kaliumjodid auf das Zinkdoppelsalz erhält man das Jodid $C_{16}H_{20}N_4J$, das in prächtigen grünen Nadeln krystallisirt[2]).

Wendet man bei der Darstellung des Grüns statt Zinkchlorid Quecksilberchlorid an, so bildet sich die Verbindung $(C_{16}H_{20}N_3Cl)_2HgCl_2$, welche ebenfalls sehr schön krystallisirt. Zersetzt man sie mit Schwefelwasserstoff, macht die Lösung alkalisch und schüttelt mit Aether aus, so nimmt derselbe Leukodimethylphenylengrün, $C_{16}H_{21}N_3$ auf, das aus Ligroin in grossen, gelblichen, quadratischen Tafeln krystallisirt, welche bei 119° schmelzen (Bindschedler). Dasselbe ist unzweifelhaft Tetramethyldiamidodiphenylamin; denn oxydirt man eine eiskalte Lösung von Paradiamidobenzol und Anilin, so erhält man eine blaue Lösung, welche jedenfalls die dem Grün entsprechende Verbindung $C_{12}H_{11}N_3$ enthält. Dieselbe ist so leicht zersetzlich, dass sie nicht isolirt werden kann; behandelt man ihre Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure, so entsteht Paradiamidodiphenylamin, $C_{12}H_{13}N_3$ (§. 145), welches durch Oxydation wieder in die blaue Verbindung übergeht, gerade wie die Leukoverbindung des Grüns sich wieder in Dimethylengrün verwandelt.

[1]) Bindschedler, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 864. [2]) Nietzki, ibid. 16, 472.

Die Bildung der blauen Verbindung lässt sich einfach in folgender Weise erklären:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_4.NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N.C_6H_4.NH_2\\ |\\ NH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Das Methylengrün ist eine Ammoniumverbindung und bildet sich aus der salzsauren Leukobase wohl in nachstehender Weise:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_4.N(CH_3)_2\\ N(CH_3)_2HCl\end{matrix}\right. + O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N.C_6H_4.N(CH_3)_2\\ |\\ N(CH_3)_2Cl\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Seine Bildung aus Dimethylanilin und Dimethylparadiamidobenzol ist ebenfalls leicht verständlich.

Tetramethylphenosafranin, $C_{18}H_{10}N_4(CH_3)_4$, entsteht, wenn man eine siedende Lösung gleicher Molecüle des Zinkdoppelsalzes des Grüns und essigsauren Anilins mit Kaliumdichromat oxydirt. Sein salzsaures Salz ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich. Das Nitrat $C_{22}H_{22}N_4.HNO_3 + H_2O$ scheidet sich aus der Lösung in prismenförmigen, bräunlich violetten Massen mit rauher Oberfläche aus, welche aus einer Aneinanderlagerung kleiner Krystalle von verschiedener Länge bestehen. Das Salz wird bei 130° wasserfrei (Bindschedler).

α-Diäthylphenosafranin, $C_{18}H_{12}N_4(C_2H_5)_2$, bildet sich aus dem asymmetrischen Diäthylparadiamidobenzol und Anilin; seine Chlorwasserstoffverbindung krystallisirt in schönen, grün schillernden Nadeln. Auf Zusatz von Natriumnitrit zu der mit Salzsäure versetzten Lösung färbt sie sich grünlich blau; die so erhaltene Diazoverbindung giebt ein Platinichlorid, $C_{18}H_{11}N_5(C_2H_5)_2PtCl_6$, das in hübschen, fast schwarzen Nadeln krystallisirt.

Oxydirt man gleiche Molecüle Paradiamidobenzol, Anilin und Diäthylanilin, so entsteht β-Diäthylphenosafranin, dessen Chlorhydrat viel löslicher als das der α-Verbindung ist. Sein Diazoplatinichlorid bildet kupferschillernde Krystalle. In beiden isomeren Verbindungen wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nur ein Atom Wasserstoff durch Acetyl ersetzt. Die so erhaltenen Verbindungen krystallisiren in braunschillernden Nadeln und haben ein nur geringes Färbevermögen, während die zwei Diäthylphenosafranine Seide fuchsinroth färben (Nietzki).

Teträthylphenosafranin, $C_{18}H_{10}N_4(C_2H_5)_4$, wird durch Oxydation eines Gemisches von Diäthylparadiamidobenzol, Diäthylanilin und Anilin erhalten. Noch reiner erhält man den Farbstoff, wenn man die zwei ersten Basen in die dem Bindschedler'schen Grün analoge Verbindung verwandelt und diese in wässeriger Lösung mit etwas Kaliumdichromat und salzsaurem Anilin erhitzt. Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich und bildet ein Zinkdoppelsalz, das in schönen, goldglänzenden

Blättchen krystallisirt. Der Farbstoff färbt Seide und Wolle violett und erzeugt auf ersterer zugleich eine schöne Fluorescenz; er ist aber sehr unächt.

Teträthylphenosafranin wird weder von salpetriger Säure noch Essigsäureanhydrid angegriffen (Nietzki).

Constitution der Safranine. Dieselben entstehen aus einem Molecüle eines Paradiamins und zwei eines Monamins unter Austritt von acht Atomen Wasserstoff. Von diesen kann eine Amidogruppe des Diamins zwei und die des Anilins oder eines anderen Monamins ebenfalls zwei liefern. Dieses ergiebt sich nicht nur daraus, dass das Phenosafranin unzweifelhaft zwei Amidogruppen enthält, sondern auch aus der Bildung der Diäthylphenosafranine und des Teträthylphenosafranins. Die vier übrigen Wasserstoffatome müssen folglich den aromatischen Gruppen entzogen werden. Bedenkt man nun, dass die Safranine sehr beständige Verbindungen sind, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass sie zwei aromatische Kerne in directer Bindung enthalten, während der dritte, wie sich durch die Bildung des Phenosafranins aus Paradiamidodiphenylamin und die des Tetramethylphenosafranins aus Bindschedler's Grün ergiebt, mit einem der anderen durch Stickstoff verknüpft ist. Ferner ist bei der Aufstellung einer Constitutionsformel in Betracht zu ziehen, dass die Safranine das Verhalten von Ammoniumverbindungen zeigen, also fünfwerthigen Stickstoff enthalten. Fasst man alle diese Thatsachen zusammen, so gelangt man zur folgenden Formel für Phenosafranin, welche zugleich erklärt, dass zur Bildung der Leukoverbindung vier Atome Wasserstoff erforderlich sind:

$$
\begin{array}{l}
\quad\;\; \diagup C_6H_4 . NH_2 \\
ClN \\
\| \quad\;\; \diagdown C_6H_3 . NH_2 \\
\| \qquad\quad | \\
N - C_6H_4
\end{array}
+ 4H =
\begin{array}{l}
\quad\;\; \diagup C_6H_4 . NH_2 \\
HN \\
\quad\;\;\; \diagdown C_6H_3 . NH_2 \\
\qquad\quad | \\
\qquad\; C_6H_4 . NH_2 .
\end{array}
+ HCl
$$

Aus dieser Formel ergiebt sich ferner, dass zwei isomere Diäthylsafranine existiren können, von welchen jedes noch eine Amidgruppe enthält.

Die Formel des Pseudomauveïns entspricht einem Phenylphenosafranin; es kann aber nicht zu dieser Classe gehören, da seine Salze durch Alkalien zersetzt werden, und es demnach eine Amido- oder Imidobase ist.

(188) Indophenole. Diese blauen Farbstoffe sind von Köchlin und Witt entdeckt worden. Sie bilden sich, wenn gleiche Molecüle eines Paradiamins und Phenols in neutraler oder schwach alkalischer Lösung oxydirt werden, oder wenn die alkalische Lösung eines Phenols mit einem tertiären Nitrosoamin erhitzt wird[1]). Reductionsmittel führen sie in farb-

[1]) Journ. Chem. Industr. 1882, 255.

lose Verbindungen über, welche mit Säuren beständige Salze bilden. In Gegenwart von Alkalien aber oxydiren sie sich rasch wieder zu dem ursprünglichen Farbstoff.

Phenolblau, $C_{14}H_{14}N_2O$, welches als Paste im Handel vorkommt, erhält man durch Oxydation eines Gemisches von Phenol und Dimethylparadiamidobenzol:

$$C_6H_5.OH + NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 2O =$$
$$C_6H_4O:N.C_6H_4N(CH_3)_2 + 2H_2O.$$

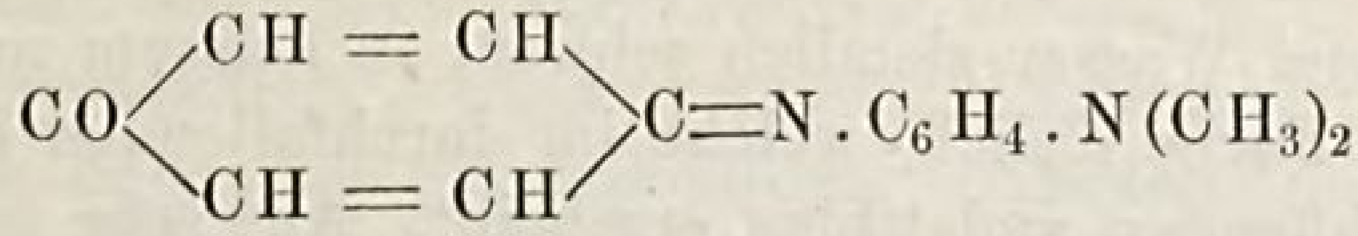
Man gewinnt es auch aus Phenol und Nitrosodimethylanilin:

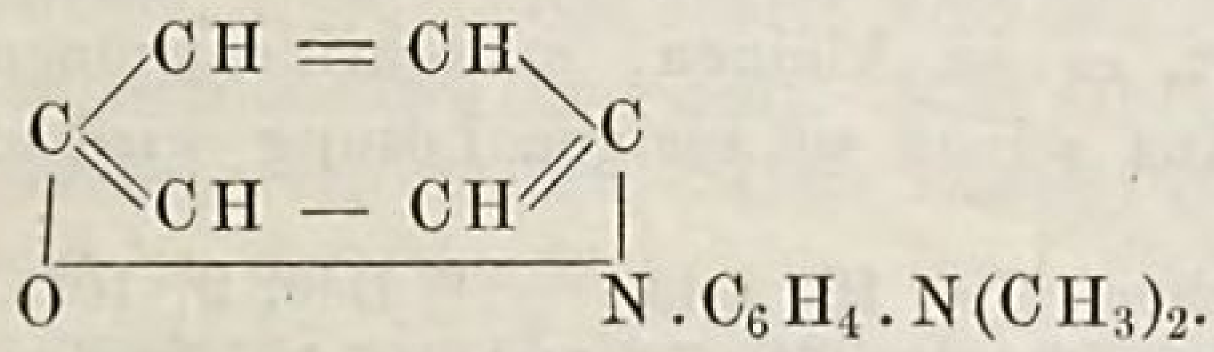
$$C_6H_5.OH + NO.C_6H_4.N(CH_3)_2 =$$
$$C_6H_4O:N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Erwärmt man Dimethylphenylengrün mit Natronlauge, so bildet sich Dimethylamin und ein Farbstoff, der wahrscheinlich Phenolblau ist[1]).

Trichlorphenolblau, $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O$, erhielten Schmitt und Andresen, welche es Trichlorchinondimethylanilenimid nennen, durch Einwirkung von Trichlorchinonoximchlorid auf Dimethylanilin. Es krystallisirt in Nadeln, die sehr elastisch und zähe sind, einen himmelblauen Strich geben, im reflectirten Lichte, wenn der auffallende Lichtstrahl mit der Längsaxe in eine Ebene fällt, goldgrün und wenn senkrecht darauf, tiefroth erscheinen. In Wasser ist es fast unlöslich, in kaltem Weingeist löst es sich schwer, leichter in heissem und leicht in Aether und Benzol mit tief grünblauer Farbe, welche sich leicht auf thierischer Faser befestigt.

Reductionsmittel führen es in Trichlordiamethylanilenamidophenol, $C_{14}H_{12}Cl_3N_2OH$, über, das in farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei 138° bis 139° schmelzen und sich tief blau färben. Mit Säuren bildet es beständige Salze; als Phenol verbindet es sich auch mit Basen; die so erhaltenen Verbindungen können nicht isolirt werden, da sie sich an der Luft ausserordentlich rasch oxydiren[2]). Die Constitution dieser Verbindungen ergiebt sich aus ihrer Bildung, sowie Zersetzung; erhitzt man Phenolblau mit Salzsäure, so spaltet es sich in Chinon und Dimethylparadiamidobenzol. Seine Constitution wird daher durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt (§. 103):





[1]) Möhlau, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2855. [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 24, 434.

Durch Vereinigung mit Wasserstoff entsteht dann die Leukoverbindung $HO.C_6H_4.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Wichtiger als Phenolblau sind Gallocyanin und Naphtolblau, welches gewöhnlich „Indophenol" genannt wird.

Dieselben werden später beschrieben. Hier ist nur noch folgende Verbindung zu erwähnen:

Dibromchinonphenolimid, $C_6H_2Br_2O:N.C_6H_4.OH$, entsteht durch Einwirkung von Dibromchinonoximchlorid auf eine Lösung von Phenol in Natronlauge, sowie wenn man Dibromparamidophenol und Phenol in alkalischer Lösung oxydirt. Es bildet sich zunächst das Natriumsalz, das goldgrüne Krystalle bildet und sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Durch Essigsäure erhält man daraus das Phenolimid, welches in dunkelrothen, metallisch glänzenden Prismen krystallisirt, die sich in Weingeist mit fuchsinrother Farbe lösen. Salzsäure spaltet es in Chinon und Paramidodibromphenol; schwefelige Säure führt es in die Leukoverbindung $HO.C_6H_2Br_2.NH.C_6H_4.OH$ über.

Möhlau bezeichnet das Dibromchinonphenolimid als ein Indophenol und schlägt vor, die oben erwähnten Farbstoffe Indoanile zu nennen[1]).

Schwefelhaltige Farbstoffe aus Amidobasen.

(189) Dieselben sind von Lauth entdeckt worden, welcher fand, dass aromatische Diamine beim Erhitzen mit Schwefel in schwefelhaltige Basen übergehen, welche bei der Oxydation prachtvolle, violette Farbstoffe liefern, die man einfacher erhält, wenn man das salzsaure Diamin in einer grossen Menge von Schwefelwasserstoff löst und dann Eisenchlorid zusetzt [2]).

Der aus Paradiamidobenzol erhaltene Farbstoff wurde von Koch [3]) und dann von Bernthsen [4]) genauer untersucht. Letzterer fand, dass man ihn auch erhält, wenn man Paradiamidodiphenylamin mit Schwefel erhitzt und das Product mit Eisenchlorid behandelt, sowie, wenn man das durch Erhitzen von Paranitranilin erhaltene Product erst reducirt und dann mit Eisenchlorid oxydirt. Endlich stellte er ihn aus Thiodiphenylamin dar, worüber Näheres weiter unten.

Lauth's Violett oder salzsaures Thionin [5]), $C_{12}H_9N_3S.HCl$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem nur mässig mit intensiv violetter Farbe löslich, welche im durchfallenden Lichte violettroth und im auffallenden violettblau erscheint. Aus sehr schwach saurer Lösung krystallisirt es in kleinen, cantharidengrünen Nadeln oder dünnen Prismen. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch concen-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2843. [2]) Ibid. 9, 1035. [3]) Ibid. 12, 2069. [4]) Ann. Chem. Pharm. 230, 73 und 108. [5]) Von *ϑετον* Schwefel und *τὸ ἴον* Veilchen, als violetter, schwefelhaltiger Farbstoff. Ein analoger violetter, aber schwefelhaltiger Farbstoff kann so den analogen Namen „Thionol" erhalten (Bernthsen).

trirte Salzsäure fast vollständig gefällt; setzt man dann aber mehr zu, so löst es sich wieder mit schön dunkelblauer Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es, wie auch die freie Base und ihre anderen Salze, mit schön grüner Farbe gelöst, welche bei Zusatz von Wasser zunächst in ein reines Blau und dann wieder in Violett übergeht. Es zeigt demnach ein den Safraninen ähnliches Verhalten. Aehnlich wie die meisten anderen Farbstoffe dieser Gruppe bildet Lauth's Violett mit Fliesspapier eine Art Verbindung; giesst man einige Tropfen der Lösung darauf, so entsteht ein ziemlich scharf begrenzter violetter Fleck, um welchen herum das Papier befeuchtet aber nicht gefärbt wird.

Thionin, $C_{12}H_9N_3S$, erhält man durch Fällen seiner Salze mit Ammoniak oder Natronlauge als schwarzes, krystallinisches Pulver oder aus heisser Lösung in schwach grün schimmernden Nädelchen. Es ist selbst in heissem Wasser nur wenig, etwas leichter in Weingeist löslich; seine Lösung ist mehr röthlichviolett als die seiner Salze und zeigt eine schöne, braunrothe Fluorescenz.

Leukothionin oder Lauth's Weiss, $C_{12}H_{11}N_3S$, erhält man, indem man zu der kochenden, weingeistigen Lösung des Violetts ein Gemisch von Ammoniak und Ammoniumsulfid setzt, bis es hellgelb geworden ist und einen gleich grossen Raumtheil heissen Wassers hinzufügt. Beim Erkalten scheidet sich die Base in schönen, farblosen oder gelblichen Blättchen ab, die sich an der Luft äusserst rasch wieder oxydiren und beim Trocknen in einer Atmosphäre von Kohlendioxid sich oberflächlich grün- bis schwarzbläulich färben. Im trockenen Zustande ist die Verbindung beträchtlich haltbarer als im feuchten; auch seine Lösungen in Säuren sind ziemlich beständig; auf Zusatz von Eisenchlorid färben sie sich prachtvoll violett.

Die zwei anderen Diamidobenzole geben keine analogen Farbstoffe (Koch), wohl aber das Methylparadiamidobenzol und das Dichlorparadiamidobenzol[1]). Ebenso liefert das aus Nitracettoluid erhaltene Diamidobenzol ein rothes Violett und Paradiamidotoluol ein violettes Roth (Lauth).

Lauth's Farbstoffe haben keine Verwendung gefunden, da man eben so schöne Violette billiger darstellen kann. Dagegen hat das von Caro entdeckte Methylenblau[2]), welches ebenfalls zu dieser Gruppe gehört, sich bald allgemeine Anerkennung verschafft.

Um es darzustellen, wird eine salzsaure Lösung von Dimethylanilin mit salpetriger Säure oder Natriumnitrit behandelt, und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch das zuerst gebildete Nitrosodimethylanilin in Dimethylparadiamidobenzol übergeht. Man fährt dann mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, bis die Lösung ihre gelbe Farbe verloren hat und sich an der Oberfläche mit einem blauen Schaum bedeckt, worauf man Eisenchlorid oder Kaliumdichromat zusetzt, bis der Geruch

1) Bernthsen und Fränkel, Ann. Chem. Pharm. **230**, 116. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1705.

nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird nun mit Kochsalz gesättigt und Zinkchlorid hinzugefügt, wodurch sich der Farbstoff ausscheidet, den man abfiltrirt, wieder in Wasser löst und mit Kochsalz und Zinkchlorid niederschlägt, worauf man die Flüssigkeit entfernt und den Farbstoff auspresst und trocknet.

Methylenblau entsteht auch, wenn man Helianthin, $C_6H_4(SO_3NH_4)N_2C_6H_4.NH_2$, mit Ammoniumsulfid auf 105 bis 110° erhitzt und das Product mit Eisenchlorid oxydirt.

Ferner bildet es sich, wenn man das durch Reduction von Bindschedler's Grün erhaltene Tetramethyldiamidodiphenylamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid behandelt [1]).

Methylenblau färbt mit Antimontannat gebeizte Baumwolle schön und ächt blau; Wolle und Seide färbt es direct aber weniger ächt. Es dient auch zum Färben von Leder und Jute, welches die Farbe leicht aufnimmt.

Koch untersuchte den Farbstoff zuerst, stellte aber eine falsche Formel auf [2]); die richtige wurde von Bernthsen ermittelt [3]), welcher auch die Constitution der schwefelhaltigen Farbstoffe feststellte, worüber unten Näheres.

(190) Methylenblau oder Tetramethylthioninchlorid, $C_{16}H_{18}N_3SCl + 3H_2O$. Wenn man den durch Kochsalz und Zinkchlorid erhaltenen Niederschlag in Wasser löst und die Lösung eindampft, so erhält man kupferglänzende Krystalle, welche ein Gemisch von Chlorid und Zinkdoppelsalz sind. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure erhält man das reine Chlorid, welches in kleinen Blättchen krystallisirt, deren Oberfläche Kupfer- oder Bronzeglanz zeigt, während sie auf dem Querbruche cantharidenglänzend erscheinen. Sie geben ein bronzeglänzendes Pulver, welches nach dem Trocknen bei 150°, wo alles Wasser entweicht, dunkel indigoblau wird. In kaltem Wasser löst es sich mit prächtig blauer Farbe, welche in dickerer Schicht blauviolett, in dünnerer grünblau erscheint. Giesst man die Lösung auf Filtrirpapier, so verhält sie sich gerade wie die von Lauth's Violett; verdünnte Säuren der Alkalien verändern die Farbe nicht.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Methylenblau mit dunkelgrüner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser wieder in Blau übergeht. Aus seiner wässerigen Lösung oder der des Handelsproductes fällt Kaliumjodid das Jodid, $C_{16}H_{18}N_3SJ$, quantitativ aus; dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Jodwasserstoff in dunkel bronzeglänzenden Nadeln. Auch Kaliumdichromat fällt den Farbstoff vollständig aus, und man erhält sein Chromat als purpurvioletten Niederschlag.

Tetramethylthioninhydroxid, $C_{16}H_{18}N_3S.OH$, erhält man

[1]) Bernthsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2903; Ann. Chem. Pharm. **230**, 157. [2]) Ibid. **12**, 592. [3]) Ibid. **230**, 137.

am besten, indem man die Lösung des Chlorids oder Jodids mit frisch gefälltem Silberoxid behandelt. Beim Verdampfen im Vacuum hinterbleibt die Base als amorphe, dunkle Masse, welche beim Reiben intensiv grünen Metallganz annimmt, sich schon in Wasser zu einem Syrup auflöst und auch in Alkohol leicht löslich ist. Sie fällt Metallsalze, wie z. B. Eisenchlorid unter Bildung des Hydroxids, und ist eine unbeständige Verbindung, die sich in Lösung leicht verändert; ihre Zersetzungsproducte werden später beschrieben.

Methylenweiss oder Tetramethylleukothionin, $C_{16}H_{19}N_3S$, erhält man am besten durch Reduction des Blaues mit einer alkalischen Lösung von Natriumhyposulfit. Es krystallisirt aus Aether in flachen, atlasglänzenden Nadeln, die penetrant, ähnlich wie Hummer riechen, und aus Alkohol in langen, glänzenden gelblichen Nadeln, welche in Wasser wenig löslich sind. Es oxydirt sich leicht wieder, auch wenn ganz trocken und in Lösung so rasch wie Indigoweiss, wobei neben Methylenblau sich auch dessen Zersetzungsproducte bilden. In saurer Lösung ist es beständiger; sein Zinkdoppelsalz, $2\,C_{16}H_{20}N_3SCl + ZnCl_2$, bildet in Wasser leicht lösliche Prismen.

Bei der Darstellung des Methylenblaues entsteht zugleich ein rother Farbstoff, welcher durch Zinkchlorid nicht gefällt wird; seine Beschreibung folgt später.

Die leichte Bildung des Methylenblaues benutzt man als die empfindlichste und sicherste Reaction zum Nachweis von Schwefelwasserstoff in neutraler oder saurer Lösung [1]). Handelt es sich um die Auffindung von sehr wenig in einer wässerigen Lösung, so versetzt man sie mit zwei Volumprocent rauchender Salzsäure, löst einige Körnchen schwefelsaures Dimethylparadiamidobenzol darin auf und setzt ein bis zwei Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu.

Der reichliche Zusatz von Salzsäure ist nöthig, um die Bildung des rothen Farbstoffs zu verhindern.

In einem Liter Wasser, das 0·00009 g Schwefelwasserstoff enthielt, trat Färbung nach einigen Minuten ein und nach einer halben Stunde war es rein blau gefärbt. Dieselbe Lösung gab ohne Säurezusatz mit Bleizucker nur eine schwache Braunfärbung und bei Gegenwart von Säure blieb sie vollständig farblos.

Ein Liter Wasser mit nur 0·0000182 g Schwefelwasserstoff zeigte ebenfalls nach einer halben Stunde eine deutliche Färbung, wenn man das Becherglas auf weisses Papier stellte und von oben hinein sah. Die reine blaue Farbe hielt, wie beim vorhergehenden Versuche, Tage lang an, während bei solcher Verdünnung der Schwefelwasserstoff weder durch Bleizucker oder Natriumnitroprussid nachweisbar ist.

[1]) E. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2234.

Methylenblau findet auch Verwendung bei physiologischen Untersuchungen [1]).

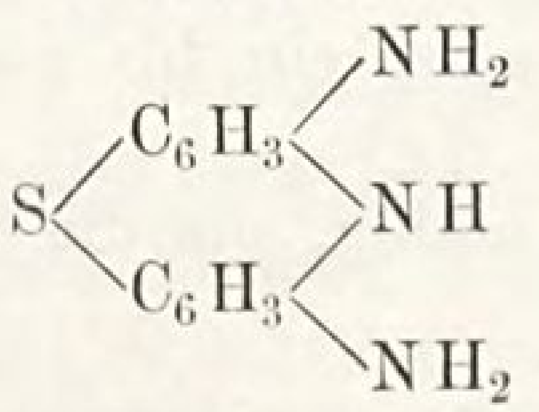
„Es ist ein wichtiges bacterioskopisches Reagens; nach Ehrlich, Koch u. A. ist es insbesondere für Trockenpräparate der Mehrzahl der sonst verwendungsfähigen Farbstoffe überlegen. Die Bacillen der Tuberculose, des Rotz und der Cholera wurden zunächst mit Hülfe von Methylenblau aufgefunden.“

„Es ist sehr geeignet, ein Maass der Reductionskraft des Organismus anzugeben. Dreser und Ehrlich haben gleichzeitig gefunden, dass das Methylenblau in den Parenchymen des Körpers in das Leukoproduct umgewandelt wird, und hieraus ergiebt sich aufs Neue die eminente Reductionsfähigkeit gewisser Parenchyme, wie z. B. der Niere.“

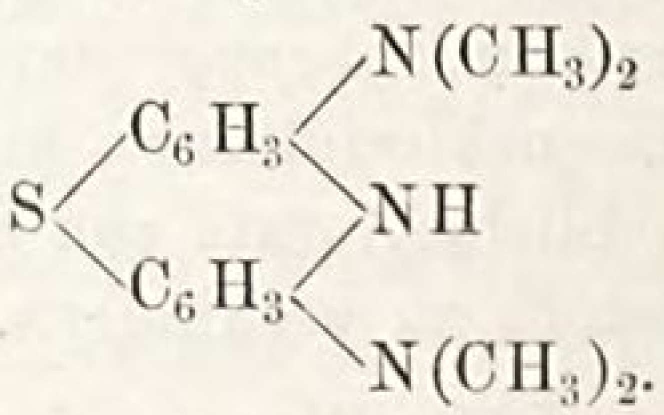
„Ehrlich hat gefunden, dass bei Injectionen von Methylenblaulösungen sich bei höheren Thieren die peripheren Endigungen der sensiblen Nervenfasern intensiv färben, und dass es auf diesem Wege möglich ist, die letzten Verzweigungen der Fasersysteme, so zu sagen, in noch lebendem Zustande zu untersuchen.“

(191) Constitution der schwefelhaltigen Farbstoffe. Bernthsen fand, dass das Thiodiphenylamin die Muttersubstanz desselben ist. Rauchende Salpetersäure führt es in zwei isomere Dinitrodiphenylaminsulfoxide über, welche bei der Reduction die entsprechenden Diamidothiodiphenylamine, $S(C_6H_3 . NH_2)_2NH$, liefern, von welchen die α-Verbindung identisch mit Leukothionin ist und daher von Eisenchlorid zu Thionin oder Lauth's Violett oxydirt wird. Methylenweiss ist Tetramethylthionin:

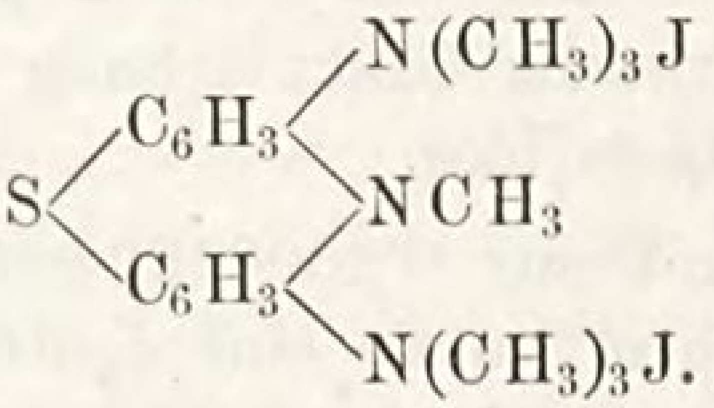
Leukothionin



Tetramethylleukothionin



Beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist gehen beide Verbindungen in Heptamethylthiodiphenylammoniumjodid über:

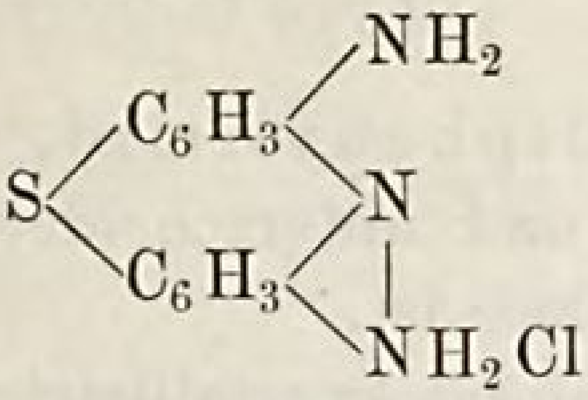


Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in perlglänzenden weissen bis gelblichen Blättern oder Nadeln, und giebt mit feuchtem Silberoxid das entsprechende, stark alkalische Hydroxid, dessen Lösung zu einer amorphen Masse eintrocknet.

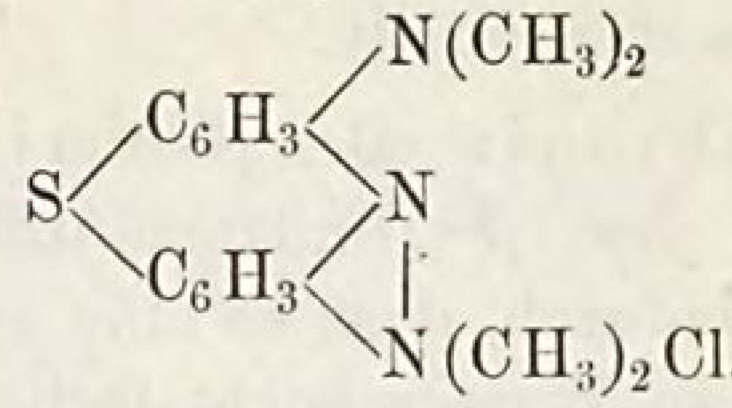
1) Ann. Chem. Pharm. **230**, 164.

Diese Resultate in Verbindung mit der Bildung von Methylenblau aus Bindschedler's Grün führen zu folgenden Formeln für die Farbstoffe:

Lauth's Violett



Methylenblau



Lauth's Violett ist folglich salzsaures α-Amimidothiodiphenylimid, Methylenblau aber ein Ammoniumchlorid, mit welcher Auffassung die Eigenschaften dieser Verbindungen übereinstimmen.

Der Uebergang von Methylenweiss in Methylenblau vollzieht sich durch Anlagerung von Salzsäure an das erstere und Abspaltung zweier Wasserstoffatome. Der Gedanke, bei der Farbstoffbildung werde ein Wasserstoffatom eines Methyls mit dem Imidwasserstoff zusammen abgespalten, mag zwar bei der Wahl des Namens „Methylenblau" mit in Erwägung gekommen sein, ist aber ebenso wenig in Betracht zu ziehen, wie bei der Formulirung von Bindschedler's Grün und ähnlicher Farbstoffe (Bernthsen).

Ferner ist hierzu zu bemerken, dass, wie schon früher erwähnt, auch das Methyldiamidothiodiphenylamin bei der Oxydation einen Farbstoff (§. 157) liefert, welchen man durch Kochsalz und Zinkchlorid in bronzeglänzenden Nädelchen erhält, die sich gleich nach der Darstellung mit blaugrüner Farbe in Wasser lösen. Diese Verbindung ist aber höchst unbeständig und zersetzt sich rasch, was beweist, dass sie Lauth's Violett nicht entspricht und die Farbbildung ganz anders vor sich geht, wenn Imidwasserstoff durch Methyl ersetzt ist.

(192) Methylenroth, $C_{16}H_{18}N_4S_4(HCl)_2$, entsteht, wie schon erwähnt, bei der Darstellung des Blaues und bleibt beim Aussalzen desselben in der Mutterlauge zurück. Seine Anwesenheit in der gemischten Lösung erkennt man durch Auftropfen auf Fliesspapier, wobei sich um den scharf begrenzten blauen Fleck eine rosarothe Zone bildet. Es krystallisirt aus Weingeist in kleinen, grün glitzernden Prismen; seine Lösung besitzt eine prächtige, feuerige Purpurfarbe. Setzt man Kaliumjodid hinzu, so fällt das jodwasserstoffsaure Salz aus, das aus viel Wasser in dicken Nadeln oder Prismen krystallisirt.

Kochende Salzsäure wirkt auf Methylenroth nicht ein; aber Alkalien, ihre Carbonate und selbst Natriumacetat oder Phosphat entfärben die rothe Lösung und Säuren stellen die Farbe nicht wieder her; dagegen erzeugen Oxydationsmittel, namentlich nach vorhergegangener Reduction, einen blauen Farbstoff.

Reductionsmittel entfärben es ebenfalls unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; in der Technik behandelt man die saure Lösung mit Zinkstaub nnd setzt dann Eisenchlorid hinzu, wodurch neue Mengen von

Blau entstehen, das aber nach Bernthsen wahrscheinlich von Methylenblau verschieden ist [1]).

Ausser diesen Farbstoffen hat Bernthsen noch folgende, nahe verwandte dargestellt:

Isothionin oder β-Amimidothiodiphenylimid, $C_{12}H_9N_3S$, wird aus dem β-Dinitrosulfoxid erhalten und unterscheidet sich vom Thionin dadurch, dass es eine zweisäurige Base ist.

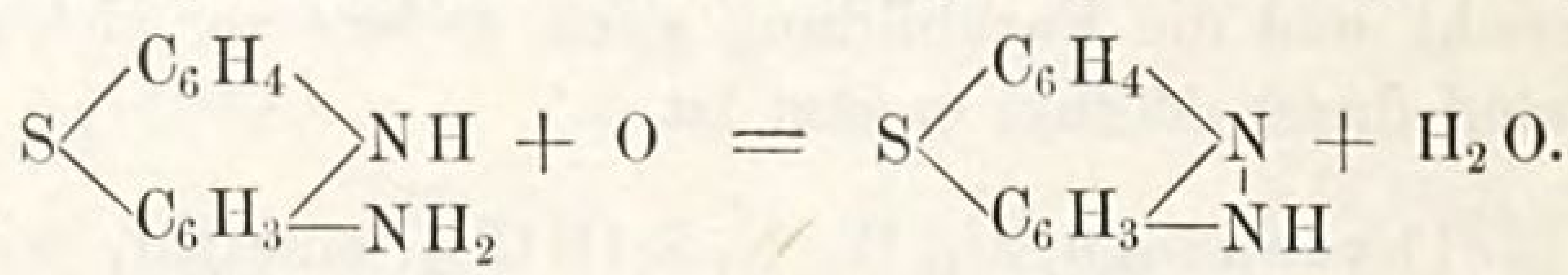
Sein in Wasser leicht lösliches Hydrochlorat krystallisirt in kleinen dunkeln Nadeln; seine violettrothe Lösung färbt Seide schön amethystfarben mit grauem Stich. Concentrirte Salzsäure ändert die Farbe der Lösung nicht, und von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe gelöst, die sich auf Zusatz von Wasser kaum ändert. Gegen Fliesspapier verhält es sich wie Thionin und Methylenblau.

Die freie Base bildet ein krystallinisches, dunkelgraubraunes, glitzerndes Pulver, das wenig in Wasser, leicht in Weingeist mit violettrother Farbe löslich ist. Durch Reduction geht sie in die Leukobase oder β-Diamidothiodiphenylamin über, das nicht näher untersucht ist. Die Constitution dieser Verbindungen wird wahrscheinlich durch folgende Formel ausgedrückt [2]):

Leukoisothionin



Imidothiodiphenylimid, $C_{12}H_8N_2S$, entsteht, wie schon erwähnt, durch Oxydation des Amidothiodiphenylamins (§. 157):

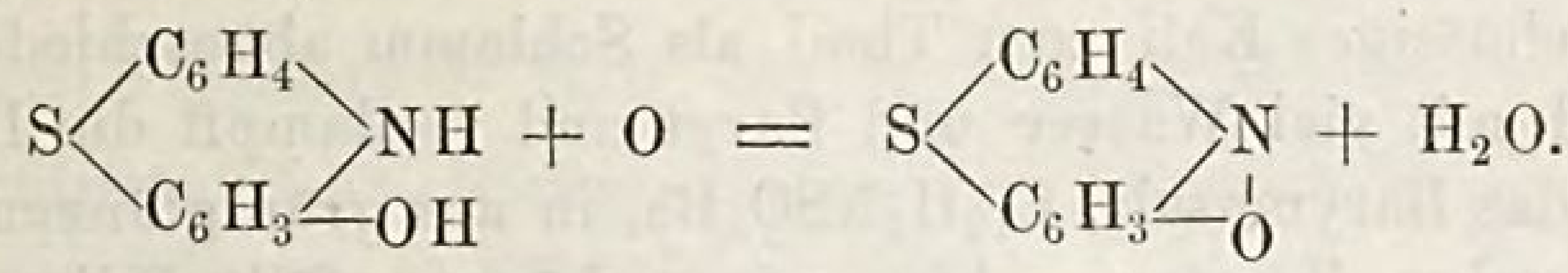


Es krystallisirt aus heissem Weingeist beim Erkalten oder auf Wasserzusatz in kleinen, rothbraunen Nadeln oder scheidet sich als krystallinisches ziegelrothes Pulver aus, welches beim Reiben grünlichen Metallglanz annimmt. Sein Hydrochlorat ist in Wasser leicht mit violettrother Farbe löslich und bildet mit Zinkchlorid das Doppelsalz $(C_{12}H_8N_2S.HCl)_2ZnCl_2$, welches in langen, schwarzbraun violetten Nadeln krystallisirt. Seine Lösung färbt, wie die der Salzsäureverbindung Seide grauviolett, fast neutralfarben. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure löst sich das salzsaure Imidothiodiphenylimid mit dunkelgrüner Farbe, die auf Wasserzusatz wieder violettroth wird. Seine Lösung giebt auf Filtrirpapier keine scharf begrenzte Flecke, wie die von Lauth's Violett oder Methylenblau, sondern breitet sich gleichmässig aus [3]).

Oxythiodiphenylimid, $C_{12}H_7NSO$. Wenn man Paroxydiphenylamin mit Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur zusammenschmilzt,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 165. [2]) Ibid. **230**, 135. [3]) Ibid. **230**, 100.

so entsteht Oxythiodiphenylamin, $C_{12}H_9NSO$, welches aus der weingeistigen Lösung in Gegenwart von Zinndichlorid durch Wasser in grünlichweissen Flocken gefällt wird und sich äusserst leicht zu Oxythiodiphenylimid oxydirt:



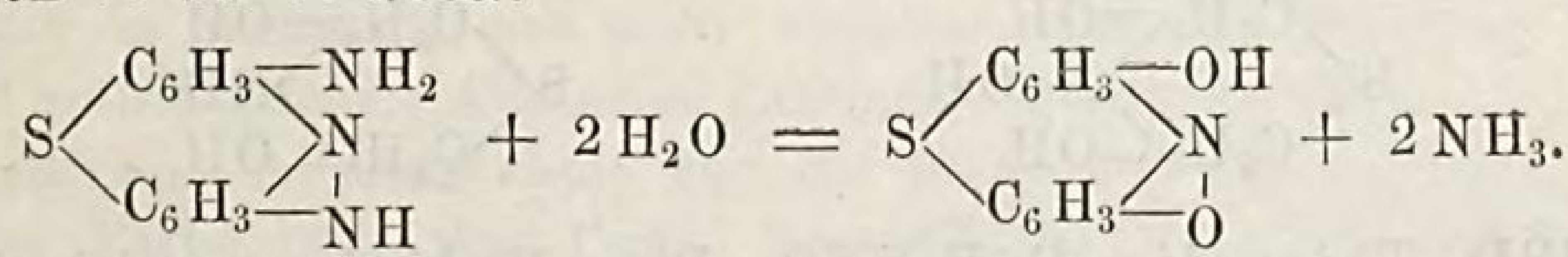
Letzteres erhält man am besten, indem man die weingeistige Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, einige Tropfen Salzsäure und dann Eisenchlorid hinzufügt, wobei es als chocoladebrauner, amorpher Niederschlag erhalten wird, welcher nicht in Wasser, wenig in Eisessig, etwas leichter in Weingeist, Benzol und Toluol löslich ist, und aus letzteren es in mikroskopischen, undeutlichen Nadeln krystallisirt. In Anilin löst es sich leicht; Aether fällt es daraus als Pulver; seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure hat eine intensiv blauschwarze Farbe; Wasser fällt es wieder aus.

Reductionsmittel führen es wieder in Oxythiodiphenylamin über, welches als Phenol in Alkalien löslich ist. Die Lösung verhält sich als eine kräftige Küpe, aus der sich eingetauchte Fasern beim Aussetzen an der Luft rothbraun färben. Seide wird von Oxythiodiphenylimid rosa mit violettem Stich gefärbt [1]).

(193) Dioxythiodiphenylimid oder Thionol, $C_{12}H_7NSO_2$, entsteht neben anderen Producten, wenn man Thiodiphenylamin mit concentrirter Schwefelsäure, der man ein Fünftel ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat, längere Zeit auf 150° bis 160° erwärmt:

$$C_{12}H_9NS + 3H_2SO_4 = C_{12}H_7NSO_2 + 3SO_2 + 4H_2O.$$

Es bildet sich auch leicht beim Erhitzen von Thionin mit Schwefelsäure von 70 bis 75 Proc.:



Thionol ist ein braunes Pulver, welches beim Reiben grünen Metallglanz annimmt, auch in kochendem Wasser nur wenig löslich ist, sich in Weingeist mit Purpurfarbe und in Eisessig mit gelb- bis blutrother Farbe löst; aus letzterem krystallisirt es in eichenblattähnlichen Formen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit prächtig blauer Farbe auf; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung violett und dann zwiebelroth.

Aus Schwefelsäure von 40 Proc. krystallisirt unter nicht stets zutreffenden Bedingungen das Sulfat $(C_{12}H_7NSO_2)_2SO_4H_2$ in schönen, feinen, grünen Nadeln. In concentrirter Salzsäure löst Thionol sich mit violetter

[1]) Ann. Chem. Pharm. 230, 182; Simon, Dissertation.

Farbe; aus der verdünnten Lösung krystallisirt das Hydrochlorat in prächtig grünen Nadeln, welche leicht Säure verlieren.

Thionol löst sich auch in Alkalien, deren Carbonaten und heisser Natriumacetatlösung mit prächtig violetter Farbe. Das Kaliumsalz wird durch überschüssiges Kali zum Theil als Schlamm abgeschieden. Kocht man Thionol mit viel Wasser und Baryt und verdampft die Lösung, so erhält man das Baryumsalz, $C_{12}H_7NSO_3Ba$, in aus grün glänzenden Blättchen bestehenden Krusten. Aus seiner Lösung fällt Silbernitrat das braune, amorphe Silbersalz, $C_{12}H_7NSO_3Ag_2$. Bei der Salzbildung nimmt demnach das Thionol ein Molecül Wasser auf, und das Metall ersetzt zwei Wasserstoffatome.

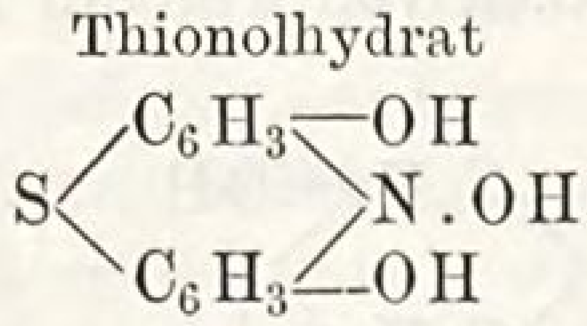
In kohlensauren Alkalien gelöst, färbt das Thionol Seide und gebeizte Baumwolle violett; an der Luft wird die Farbe indessen bald röthlich.

Leukothionol oder Dioxythiodiphenylamin, $C_{12}H_6S(NH).(OH)_2$, erhält man am besten durch Reduction einer ammoniakalischen Lösung des Thionols mit Zinkstaub bei Luftabschluss. Es bildet kleine Nädelchen, die in Wasser wenig, leichter in Weingeist und Aether löslich sind. Seine sauren Lösungen sind ziemlich beständig, die alkalischen dagegen oxydiren sich äusserst rasch.

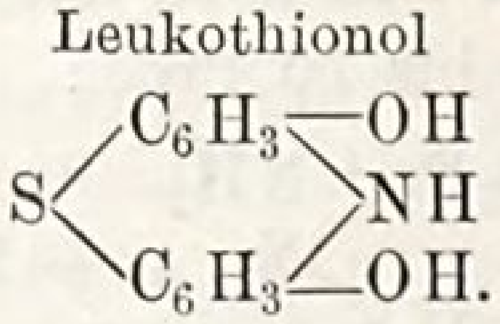
Triacetylleukothionol, $C_{12}H_6S(NC_2H_3O)(OC_2H_3O)_2$, bildet sich beim Erhitzen mit Acetanhydrid und scheidet sich aus heissem Alkohol in gelblichen, derben Kryställchen ab, welche luftbeständig sind und bei 155^0 bis 156^0 schmelzen.

Die Constitution des Thionols ist schon oben gegeben; die des hypothetischen, seinen Salzen entsprechenden Hydrats, sowie die des Leukothionols wird durch folgende Formeln ausgedrückt [1]):

Thionolhydrat



Leukothionol



(194) Thionolin, $C_{12}H_8N_2SO$. Diese Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften zwischen Thionin und Thionol in der Mitte steht, erhielt Bernthsen, indem er eine salzsaure Lösung von Paramidophenol mit Schwefelwasserstoff sättigte und dann Eisenchlorid zusetzte. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in schmalen Blättchen oder flachen Nadeln, welche gelbbraunes Licht durchlassen, intensiv metallisch grün glänzen und in kaltem Weingeist schwer löslich sind. Die Lösung ist purpurroth mit prächtig braunrother Fluorescenz. In heisser verdünnter Salzsäure löst es sich mit purpurvioletter Farbe, und beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorat in feinen, schwarzen

[1]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 187.

Nadeln ab; das jodwasserstoffsaure und chromsaure Thionolin krystallisiren ebenfalls in feinen Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Thionolin bildet sich auch, wenn man Thionin längere Zeit mit Wasser kocht:

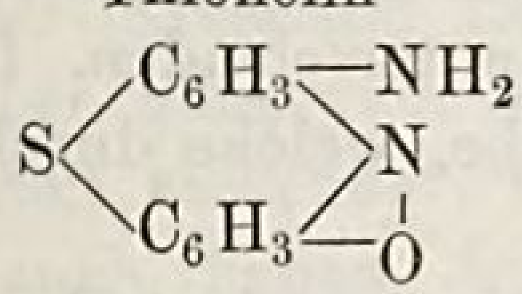
$$NC_{12}H_6S(NH_2)NH + H_2O = NC_{12}H_6S(NH_2)O + NH_3.$$

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prächtig blauer Farbe; erhitzt man die Lösung, so entsteht Thionol:

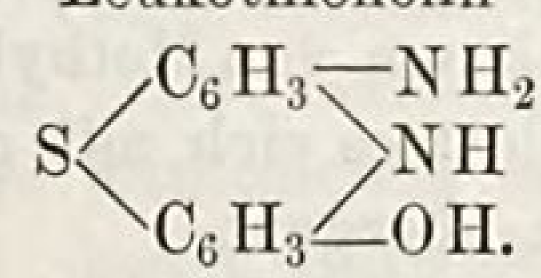
$$NC_{12}H_6OS.NH_2 + H_2O = NC_{12}H_6OS.OH + NH_3.$$

Leukothionolin, $C_{12}H_{10}N_2SO$, entsteht durch Reduction des Thionolins und ist eine sehr unbeständige Verbindung. Da es zugleich Base und Phenol ist, so löst es sich in Säuren sowohl als in Alkalien; letztere Lösung ist ebenfalls eine energische Küpe.

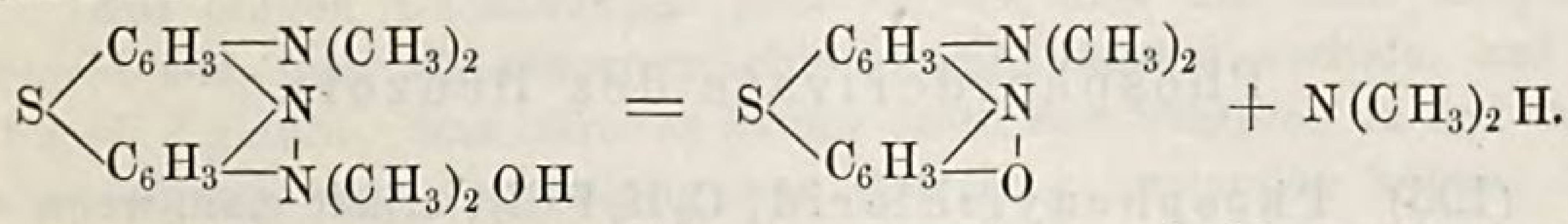
Thionolin



Leukothionolin



Dimethylthionolin oder Methylenviolett, $C_{14}H_{12}N_2SO$. Eine mit einem Alkali versetzte Lösung von Methylenblau verändert sich schon in der Kälte, schneller beim Kochen, und es bilden sich Dimethylamin, Methylenweiss, Methylenazur und Methylenviolett. Letzteres erhält man am besten, wenn man eine Lösung von Methylenblau oder des Jodids mit Silberoxid kocht, wobei es sich in Krystallblättchen ausscheidet:



Es ist selbst in heissem Wasser nur schwer mit blauer Farbe löslich, leichter in Weingeist mit mehr violetter und in Chloroform und Aether mit rother Farbe. Alle seine Lösungen zeigen prächtige, braunrothe Fluorescenz, mit Ausnahme von der in Anilin, das es leicht mit violettrother Farbe löst. Aus Cumol krystallisirt es in derben Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violettblauer Farbe.

Sein Hydrochlorat, $C_{14}H_{12}N_2SO.HCl$, krystallisirt in sehr dünnen, schwarzen, schwach grün glänzenden Nadeln, deren wässerige Lösung Seide und Baumwolle violett mit einem Stich ins Graue färbt.

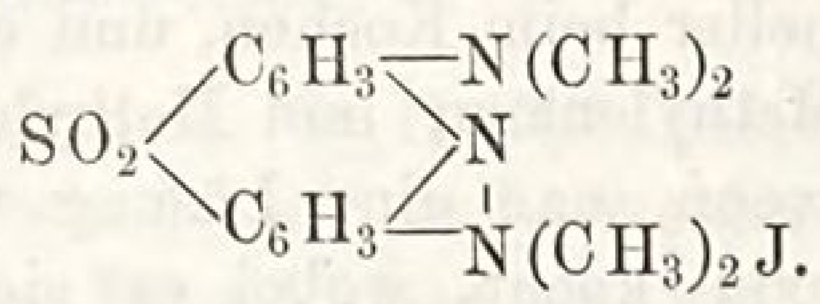
Leukodimethylthionolin, $SC_{12}H_6(NH)N(CH_3)_2OH$, erhält man leicht, wenn man den Farbstoff mit verdünntem Weingeist und Ammoniumsulfid erwärmt. Es krystallisirt in kleinen Blättchen oder Nädelchen; seine alkalische Lösung ist eine äusserst energische Küpe; in saurer Lösung ist es dagegen so beständig, dass man seine Salzsäureverbindung in Krystallen erhalten kann [1]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 230, 169.

Methylenazur bleibt neben etwas Methylenviolett in den Mutterlaugen bei der Darstellung des letzteren. Um sie zu trennen, führt man sie in alkalischer Lösung durch Zinnchlorid in die Leukoverbindungen über, von denen die des Violetts in Alkalien löslich ist, die des Azurs nicht. Man oxydirt dann die letztere in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid, fällt mit Kochsalz und verwandelt das so erhaltene Chlorid, welches, wie auch das Zinkdoppelsalz, schwer rein zu erhalten ist, in das Jodid, indem man die Lösung mit Kaliumjodid fällt.

Methylenazurjodid, $C_{16}H_{18}N_3SO_2J$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, grün glänzenden Nadeln, die beim Zerreiben lebhaften Messingglanz annehmen. In Wasser löst es sich mit blauer Farbe, die mehr violett als die des Methylenblaus ist; Alkalien fällen die freie Base, welche nicht rein erhalten wurde. Das Chlorid ist sehr löslich und krystallisirt schwierig in Nädelchen; seine Lösung färbt Seide prächtig blau, kaum von Methylenblau zu unterscheiden. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, welche durch Wasserzusatz wieder in Blau übergeht.

Methylenazur ist offenbar ein Oxydationsproduct des Methylenblaus und durch die Einwirkung des Silberoxids entstanden; wahrscheinlich ist es das entsprechende Sulfon:



Phosphorderivate des Benzols.

(195) Phosphenylchlorid, $C_6H_5PCl_2$, erhält man, wenn man die Dämpfe von Phosphortrichlorid und Benzol anhaltend durch eine rothglühende Porcellanröhre leitet [1]):

$$C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Es entsteht auch, wenn man ein Gemisch von 5 Theilen Aluminiumchlorid, 30 Theilen Phosphortrichlorid und 50 Theilen Benzol während 36 Stunden am Rückflusskühler kocht. Aus 500 g Benzol erhält man so 35 g der reinen Verbindung, und diese Methode eignet sich vortrefflich zur Darstellung kleinerer Mengen, während man nach der ersten Methode bei Anwendung des geeigneten Apparates in derselben Zeit mindestens 500 g erhält [2]).

Ferner bildet es sich, wenn man Quecksilberphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$, mit Phosphortrichlorid auf 180° erhitzt (Michaelis):

$$Hg(C_6H_5)_2 + PCl_3 = Hg(C_6H_5)Cl + C_6H_5PCl_2.$$

[1]) Michaelis, Liebig's Ann. **181**, 280, wo der Apparat zur Darstellung grösserer Mengen ausführlich beschrieben ist. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1009.

Es ist eine stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 224·6° siedet (Thorpe), höchst durchdringend riecht und von Wasser unter Bildung von phosphenyliger Säure zersetzt wird.

Phosphenyltetrachlorid, $C_6H_5PCl_4$, bildet sich leicht durch Vereinigung von trockenem Chlor mit der vorhergehenden Verbindung und krystallisirt in weissen, wahrscheinlich monoklinen Prismen, welche bei 73° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen zum Theil sublimiren, zum Theil in Chlor und Phosphenylchlorid zerfallen. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre auf 180°, so zersetzt es sich in Chlorbenzol und Phosphortrichlorid. Wasser zerlegt es zunächst in Phosphenyloxychlorid, welches durch mehr Wasser in Phosphenylsäure übergeführt wird.

Phosphenyloxychlorid, $C_6H_5POCl_2$, bildet sich auch, wenn man Luft oder Sauerstoff in erhitztes Phosphenylchlorid leitet; dasselbe muss aber ganz rein sein, indem sonst, namentlich wenn man reinen Sauerstoff anwendet, sehr heftige Explosionen eintreten können. Es entsteht auch neben Acetylchlorid durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Essigsäure; am besten aber gewinnt man es, indem man Schwefeldioxid in das Tetrachlorid einleitet:

$$C_6H_5PCl_4 + SO_2 = C_6H_5POCl_2 + SOCl_2.$$

Das gebildete Thionylchlorid, das bei 80° siedet, lässt sich leicht vom Oxychlorid trennen, welches eine dickliche Flüssigkeit ist, deren Geruch an Obst erinnert und die bei 258° siedet.

Aus obigen Umsetzungen geht hervor, dass das Phosphenyltetrachlorid sich dem Phosphorpentachlorid ganz analog verhält, und Michaelis glaubt, dass man es häufig statt des letzteren in der organischen Chemie zur Darstellung von Chloriden anwenden könne, da es sich von diesen wegen seines hohen Siedepunktes leichter trennen lässt als das bei 110° siedende Phosphoroxychlorid.

Michaelis hat auch verschiedene Bromverbindungen des Phosphenyls dargestellt. Von diesen bildet sich das

Phosphenylbromid, $C_6H_5PBr_2$, nicht nur durch Erhitzen von Quecksilberphenyl mit Phosphortribromid, sondern auch, wenn man trockenen Bromwasserstoff in siedendes Phosphenylchlorid leitet. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 255° bis 257° siedet [1].

(196) Phosphenylige Säure, $C_6H_5PO_2H_2$, erhält man durch allmäliges Eintropfen von Phosphenylchlorid in Wasser; man erhitzt die Lösung zum Kochen und dampft sie rasch in einer Atmosphäre von Kohlendioxid ein. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem sehr leicht löslich und krystallisirt in Blättchen, welche gegen 70°

[1] Michaelis und Köhler, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 519.

schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Phenylphosphin, $P(C_6H_5)_3$, Phosphenylsäure, $C_6H_5PO_3H_2$, und Wasser.

Sie ist eine einbasische Säure; ihre Alkalisalze bilden zerfliessliche Krystalle; das Baryumsalz, $(C_6H_5PO_2H)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in schönen, schiefrhombischen Prismen, und das Bleisalz, $(C_6H_5PO_2H)_2Pb$, scheidet sich in perlmutterglänzenden Schuppen aus, wenn man die Lösung des Natriumsalzes mit Bleiacetat und Essigsäure versetzt. Die Salze der anderen Schwermetalle sind in Wasser unlöslich; von diesen ist das Ferrisalz, $(C_6H_5PO_2H)_3Fe$, charakteristisch; es ist ein weisser, körniger Niederschlag, welcher sich nicht in kalter, concentrirter Salzsäure, aber in heisser löst. Beim Erkalten scheidet es sich als weisse, zähe Masse aus, welche nach einiger Zeit spröde und krystallinisch wird. Erhitzt man nun wieder, so schmilzt das Salz zu einer öligen Flüssigkeit, die sich nach und nach auflöst. Wird das trockene Salz auf 180° erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit gelblicher Flamme.

Phosphenyläther, $C_6H_5PO_2(C_2H_5)_2$, erhält man durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf alkoholfreies Natriumäthylat, das man, um die Heftigkeit der Reaction zu mindern, mit wasserfreiem Aether übergiesst. Er ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 235° siedet und einen wahrhaft furchtbaren, bewältigenden Geruch besitzt. In Wasser löst er sich allmälig unter Bildung von äthylphosphenyliger Säure, $C_6H_5O_2(C_2H_5)H$, auf, welche nach dem Eindampfen der Lösung als dicke, aromatisch riechende Flüssigkeit zurückbleibt. Sie ist einbasisch und wird von Wasser allmälig in phosphenylige Säure und Alkohol zerlegt [1]).

Dass letztere Säure nur ein Hydroxyl enthält, hat Michaelis durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid bewiesen:

$$C_6H_5.PHO(OH) + 2PCl_5 = C_6H_5POCl_2 + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl.$$

Es bildet sich das oben beschriebene Phosphenyloxychlorid, während, wenn die Säure zwei Hydroxyle enthielte, wie man nach ihrer Entstehung aus Phosphenylchlorid erwarten könnte, folgende Reaction stattfinden sollte:

$$C_6H_5P(OH)_2 + 2PCl_5 = C_6H_5PCl_2 + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Michaelis hat ferner durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure gezeigt, dass letztere nur zwei Hydroxyle enthält:

$$PHO(OH)_2 + 3C_6H_5PCl_4 =$$
$$POCl_3 + 2C_6H_5POCl_2 + C_6H_5PCl_2 + 3HCl.$$

Hätte sie, wie häufig angenommen wird, die Formel $P(OH)_3$, so müsste Folgendes stattfinden:

$$P(OH)_3 + 3C_6H_5PCl_4 = PCl_3 + 3C_6H_5POCl_2 + 3HCl.$$

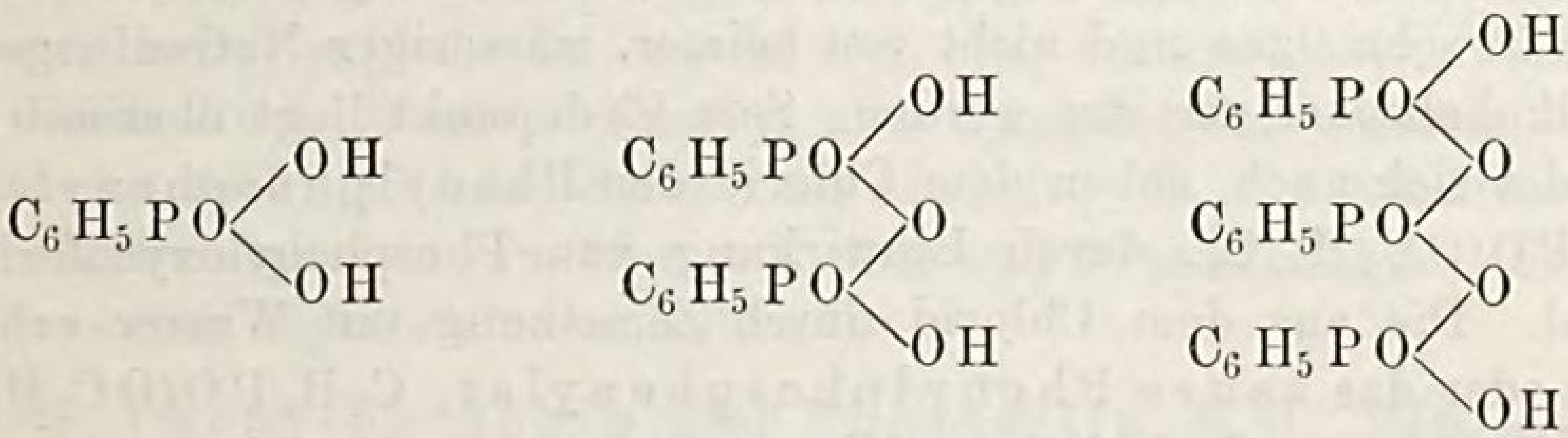
[1]) Köhler und Michaelis, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 816.

Beide Säuren enthalten demnach fünfwerthigen Phosphor und haben folgende Constitution:



(197) Phosphenylsäure, $C_6H_5PO(OH)_2$, erhält man am besten durch allmäligen Zusatz von Phosphenyltetrachlorid zu Wasser und schliessliches Erwärmen, um alles Oxychlorid zu zersetzen. Sie krystallisirt in glasglänzenden, schief rhombischen Blättchen, welche bei 158⁰ schmelzen und zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarren. Erhitzt man sie auf 200⁰, so geht sie in Diphosphenylsäure, $(C_6H_5PO)_2O(OH)_2$, über, welche sich bei 210⁰ in Triphosphenylsäure, $(C_6H_5PO)_3O_2(OH)_2$, verwandelt. Beide sind durchsichtige, zähe Massen, welche sich mit Wasser wieder zu Phosphenylsäure verbinden. Folgende Formeln verdeutlichen die Constitution dieser Verbindungen:

Phosphenylsäure | Diphosphenylsäure | Triphosphenylsäure



Erhitzt man Phosphenylsäure rasch auf 100⁰, so zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure:

$$C_6H_5PO_3H_2 = C_6H_6 + PO_3H.$$

Wird sie mit Aetzkali geschmolzen, so entsteht ebenfalls Benzol neben Orthophosphorsäure.

Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure, welche von Baryumchlorid oder Silbernitrat nicht gefällt wird; auf Zusatz von Ammoniak entstehen weisse Niederschläge. Molybdänsäurelösung erzeugt keinen Niederschlag.

Normales Natriumphosphenylat, $C_6H_5PO(ONa)_2 + 12H_2O$, bildet spiessige Krystalle, welche über Schwefelsäure leicht verwittern.

Saures Natriumphosphenylat, $C_6H_5PO_3NaH$, krystallisirt in Prismen, welche Krystallwasser enthalten und äusserst leicht verwittern. Das normale Kaliumsalz krystallisirt nur sehr schwierig und undeutlich, und das wasserfreie, saure Salz bildet mikroskopische, rhombische Täfelchen.

Normales Calciumphosphenylat, $C_6H_5PO_3Ca + 2H_2O$, ist ein aus seideglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag.

Saures Calciumphosphenylat, $(C_6H_5PO_3)_2CaH_2$, scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in Essigsäure in glänzenden Blättchen oder in moosartig zusammengewachsenen Krystallen von lebhaftem Glanze aus.

Alle anderen Metallsalze der Phosphenylsäure sind in Wasser unlöslich.

Saures Aethylphosphenylat, $C_6H_5PO_3(C_2H_5)H$, entsteht durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf absoluten Alkohol und ist eine syrupdicke Flüssigkeit, welche sauer reagirt und einbasisch ist.

Normales Aethylphosphenylat, $C_6H_5PO(OC_2H_5)_2$, erhält man durch Erhitzen des Silbersalzes mit Aethyljodid. Es ist eine dicke Flüssigkeit, welche bei 267° siedet und eigenthümlich, an Senföl erinnernd, riecht. Der Dimethylester, welcher ähnlich erhalten wird und bei 247° siedet, riecht ganz verschieden.

Normales Phenylphosphenylat, $C_6H_5PO(OC_6H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Phenol:

$$C_6H_5PCl_4 + 3\,C_6H_5.OH = C_6H_5PO(OC_6H_5)_2 + C_6H_5Cl + 3\,HCl.$$

Es ist sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in sehr dünnen, langen Nadeln, welche bei 63·5° schmelzen und nicht von heisser, wässeriger Natronlauge, aber von alkoholischer zersetzt werden. Sein Siedepunkt liegt oberhalb 360°; es bildet sich auch, neben dem Chlorid der Phenylphosphenylsäure, $C_6H_5PO(OC_6H_5)Cl$, durch Einwirkung von Phosphenyloxychlorid auf Phenol. Die aus dem Chlorid durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Säure oder das saure Phenylphosphenylat, $C_6H_5PO(OC_6H_5)OH$, ist in Wasser wenig löslich und krystallisirt aus wässerigem Alkohol in haarfeinen Nadeln, welche bei 57° schmelzen. Es bildet Salze, welche gut krystallisiren.

Nitrophosphenylsäure, $C_6H_4(NO_2)PO_3H_2$, entsteht, wenn man Phosphenylsäure mit sieben Theilen rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre fünf bis sechs Stunden auf 100° bis 110° erhitzt. Sie krystallisirt aus Aether in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche an der Luft zerfliessen und sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sie sich in weissen, blumenkohlähnlichen Massen aus. Sie schmilzt bei 132° und explodirt bei 200° unter Feuererscheinung; erhitzt man sie mit Natronkalk, so zerfällt sie in Phosphorsäure und Nitrobenzol, welches aber durch die Einwirkung des Alkalis in Anilin übergeführt wird. Sie ist eine starke zweibasische Säure, deren gelbe Alkalisalze nicht krystallisirbar sind; das normale Baryumsalz, $C_6H_4(NO_2)PO_3Ba + 2\,H_2O$, krystallisirt aus Wasser in gelben, glänzenden Blättchen, und das leichter lösliche, saure Salz, $[C_6H_4(NO_2)PO_3H]_2Ba$, bildet weisse Blättchen.

Amidophosphenylsäure, $C_6H_4(NH_2)PO_3H_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die vorhergehende Verbindung. Sie krystallisirt in feinen, weissen, glänzenden Nadeln, welche in Wasser schwer, in Salzsäure leichter löslich sind, ohne damit eine Verbindung einzugehen. Bei 280° zersetzt sie sich ohne zu schmelzen und färbt

sich blaugrün. Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt sie in Phosphorsäure und Anilin. Versetzt man ihre salzsaure Lösung mit Chlorkalk, so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die weder beim Stehen, noch durch Kochen verschwindet. Die Lösungen ihrer Salze mit den Alkalimetallen und Erdalkalimetallen färben sich beim Eindampfen, selbst im Vacuum über Schwefelsäure, roth. Das Silbersalz, $C_6H_4(NH_2)PO_3Ag_2$, ist ein weissgelber Niederschlag.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Nitrophosphenylsäure entsteht nicht Azophosphenylsäure, sondern Natriumamidophosphenylat, $C_6H_4(NH_2)PO_3Na_2 + 3H_2O$, welches in weissen Prismen krystallisirt.

Diazophosphenylsäurenitrat, $C_6H_4(N_2.NO_3)PO_3H_2 + 3H_2O$, entsteht, wenn man Stickstofftrioxid in eine siedende salpetersaure Lösung von Amidophosphenylsäure leitet. Sie krystallisirt in farblosen Prismen, welche leicht in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich sind, bei 188° schmelzen und einige Grade höher unter lebhafter Feuererscheinung heftig explodiren. Sie ist eine sehr beständige Verbindung, welche selbst durch längeres Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird. Ihre gelb bis roth gefärbten Salze sind explosiv; die der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sind in Wasser löslich und krystallisirbar; die der meisten anderen Metalle sind unlöslich [1]).

(198) Phenylphosphin oder Phosanilin, $C_6H_5.PH_2$, erhielt Michaelis zuerst, indem er Jodwasserstoff zu Phosphenylchlorid leitete, wobei jodwasserstoffsaures Phosphenyljodid, $C_6H_5PJ_2.HJ$, entsteht, welches eine dunkle Masse ist, die, mit absolutem Alkohol versetzt, bei der Destillation Phenylphosphin bildet, dessen Bildung er durch folgende Gleichung erklärte:

$$3C_6H_5.PJ_2.HJ + 9C_2H_5.OH =$$
$$C_6H_5.PH_2 + 2C_6H_5PO_3H_2 + 9C_2H_5J + 3H_2O.$$

Spätere Versuche zeigten aber, dass die Reaction nur zum Theil nach dieser Gleichung verläuft, indem zugleich die folgende stattfindet:

$$C_6H_5PJ_2.HJ + 3C_2H_5.OH = C_6H_5.PO_2H_2 + 3C_2H_5J + H_2O.$$

Die phosphenylige Säure zerfällt dann, wie schon oben angegeben wurde, in Phenylphosphin und Phosphenylsäure, eine Zersetzung, welche der von phosphoriger Säure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure ganz analog ist.

Man gewinnt daher Phenylphosphin am besten, indem man rohes, nur einigen Destillationen unterworfenes Phosphenylchlorid in überschüssigen Alkohol, unter Umschütteln, allmälig eingiesst, im Kohlendioxidstrome den meisten Alkohol abdestillirt und dann den Rückstand mit directer Flamme weiter erhitzt. Bei etwa 250° beginnt die De-

[1]) Michaelis und Benzinger, Liebig's Ann. 188, 275.

stillation des Phenylphosphins unter heftigem Aufschäumen; man kann nun die Flamme entfernen, indem die Destillation von selbst, manchmal unter explosionsartigem Aufwallen, vor sich geht. Hört sie auf, so erwärmt man wieder, bis im Kühler sich durch Tröpfchen und Streifen die Bildung zweier sich nicht mischbarer Flüssigkeiten kund giebt. Dieselben sind Wasser und Benzol, welche durch Zersetzung der Phosphenylsäure entstehen. Aus dem Product erhält man leicht reines Phenylphosphin durch Destillation in einer Atmosphäre von Kohlendioxid [1]).

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 160° bis 161° siedet und einen höchst widerwärtigen, durchdringenden Geruch hat, der so intensiv ist, dass man die Flasche, in welcher sie enthalten ist, nur einmal zu öffnen braucht, um einen ziemlich grossen Raum in allen Theilen damit zu erfüllen. Es absorbirt begierig Sauerstoff unter Erwärmung und Bildung von phosphenyliger Säure. Leitet man Sauerstoff in Phenylphosphin ohne abzukühlen, so erhitzt es sich so stark, dass Entzündung eintritt. Auch mit Schwefel verbindet es sich beim gelinden Erwärmen zu Phenylphosphinsulfid, $C_6H_5PH_2S$, welches eine dicke Flüssigkeit ist, die höchst unangenehm riecht.

Phenylphosphoniumjodid, $C_6H_5PH_3J$, entsteht durch Vereinigung von trockenem Jodwasserstoff mit Phenylphosphin. Beim Erhitzen, sowie durch Wasser wird es zersetzt; in einem Strome von Jodwasserstoff aber sublimirt es in Nadeln.

Phenylphosphoniumplatinichlorid, $(C_6H_5PH_3)_2PtCl_6$. In concentrirter Salzsäure ist Phenylphosphin wenig löslich; setzt man Platinchlorid hinzu, so erhält man das Platinichlorid in gelben, in Wasser fast unlöslichen Krystallen.

(199) Diäthylphenylphosphin, $PC_6H_5(C_2H_5)_2$, entsteht, wenn man zu einem Gemische von Phosphenylchlorid und Benzol, das in einem mit Kohlendioxid gefüllten und von einer Kältemischung umgebenen Kolben enthalten ist, mit Benzol verdünntes Zinkäthyl eintropfen lässt, wobei, unter heftigem Zischen, sich soviel Wärme entwickelt, dass die Flüssigkeit bald ins Sieden kommt. Nach vollendeter Reaction scheidet sich eine Verbindung der Base mit Zinkchlorid als zähe Flüssigkeit aus, welche man mit Natronlauge zersetzt.

Diäthylphenylphosphin ist eine leichte, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet und einen sehr charakteristischen, durchdringend widerlichen Geruch hat, der allen Gegenständen stark anhaftet und schwer zu beseitigen ist.

Salzsaures Diäthylphenylphosphin, $PC_6H_5(C_2H_5)_2HCl$, entsteht durch Vereinigung von Chlorwasserstoff mit der Base und ist eine weisse krystallinische Masse, welche an der Luft zu einer Flüssig-

[1]) Köhler und Michaelis, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 807.

keit zerfliesst, die stark nach der Base riecht. Es vereinigt sich leicht mit noch einem Molecül Chlorwasserstoff zu dem flüssigen Dichlorhydrat, $PC_6H_5(C_2H_5)_2(HCl)_2$, welches bei der Destillation in die Base und Salzsäure zerfällt, von denen ein Theil sich im Kühlrohre zu dem Monochlorhydrat verbindet.

Diäthylphenylphosphoniumchlorid, $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2Cl_2$. Leitet man Chlorgas zu Diäthylphenylphosphin, so tritt eine Feuererscheinung unter Abscheidung von Kohle ein. Verdünnt man aber das Chlor mit Luft und kühlt mit einer Kältemischung ab, so entsteht das Chlorid, welches eine schwach gelbliche Flüssigkeit ist, die etwas stechend, aber nicht unangenehm riecht. In einer Kältemischung erstarrt es zu einer krystallinischen Masse; beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich unter Schwärzung.

Diäthylphenylphosphinoxid, $PC_6H_5(C_2H_5)_2O$, bildet sich nur langsam, wenn die Base mit Luft oder Sauerstoff in Berührung kommt, während, wenn man erwärmt, unter Feuererscheinung eine weitgehende Reaction eintritt. Das Oxid bildet sich aber leicht, wenn man das Chlorid mit Wasser zersetzt, durch Eindampfen die meiste Salzsäure entfernt und den Rest durch Silberoxid beseitigt. Es bildet farblose, durchsichtige Nadeln, welche begierig Feuchtigkeit anziehen, äusserst leicht in Wasser löslich sind und aromatisch, obstähnlich riechen. Es schmilzt bei 55° bis 56° und siedet oberhalb 360°.

Triäthylphenylphosphoniumjodid, $PC_6H_5(C_2H_5)_3J$, entsteht leicht durch Vereinigung von Diäthylphenylphosphin mit Aethyljodid. Es ist in Wasser löslich und krystallisirt aus Weingeist in strahlenförmig vereinigten Nadeln, welche bei 115° schmelzen.

Triäthylphenylphosphoniumhydroxid, $PC_6H_5(C_2H_5)_3OH$, erhält man durch Kochen der wässerigen Lösung des Jodids mit Silberoxid. Es ist eine krystallinische Masse, die in Wasser äusserst löslich ist und an der Luft begierig Feuchtigkeit und Kohlendioxid anzieht. Das Platinichlorid, $[PC_6H_5(C_2H_5)_3]_2PtCl_6$, krystallisirt in schön orangegelben Blättchen, welche schwer in Alkohol und leicht in Wasser löslich sind.

(200) Diphenylphosphorchlorid, $(C_6H_5)_2PCl$, entsteht, wenn man Quecksilberphenyl mit einem Ueberschusse von Phosphenylchlorid am umgekehrten Kühler eine Stunde auf 220° bis 230° erhitzt [1]:

$$C_6H_5PCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2PCl + Hg(C_6H_5)Cl.$$

Es bildet sich auch beim längeren Erhitzen von Phosphenylchlorid auf 280° [2]:

$$2(C_6H_5)PCl_2 = P(C_6H_5)_2Cl + PCl_3.$$

[1]) Michaelis, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 627; Michaelis u. Link, Ann. Chem. Pharm. 207, 208; Michaelis u. La Coste, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2109. [2]) Broglie, ibid. 10, 628.

Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 320° siedet.

Diphenylphosphortrichlorid, $(C_6H_5)_2PCl_3$, entsteht leicht durch Vereinigung der vorhergehenden Verbindung mit Chlor und ist eine weisse, krystallinische Masse.

Diphenylphosphinsäure, $(C_6H_5)_2PO(OH)$, erhält man durch Oxydation des Diphenylphosphorchlorids mit Salpetersäure (Michaelis), sowie durch Zersetzung des Trichlorids mit Wasser. Am besten aber gewinnt man sie, indem man ein Molecül Phosphenylchlorid auf 100° erwärmt und dann langsam ein Molecül Wasser zufliessen lässt, worauf man erst auf 200° und dann auf 260° erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man eine hellgelbe, sehr harte Masse, welcher Wasser, neben weniger phosphenyliger Säure, hauptsächlich Phosphenylsäure entzieht. Aus dem Rückstande nimmt Alkohol Diphenylphosphinsäure auf, deren Menge 30 Proc. des angewandten Phosphenylchlorids beträgt, und es hinterbleibt eine zähe gelbe Masse, von der weiter unten die Rede sein wird.

Diphenylphosphinsäure bildet grosse, anscheinend trikline Krystalle, welche bei 190° schmelzen, nicht in Wasser, wenig in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol löslich sind. Sie löst sich auch in heisser Salpetersäure und krystallisirt daraus in Nadeln, die bei 230° ein Molecül Wasser abgeben und sich in das Anhydrid $[(C_6H_5)_2PO]_2O$ verwandeln.

Ihre löslichen Salze krystallisiren ebenfalls sehr gut, am besten Calciumdiphenylphosphinat, $[(C_6H_5)_2PO_2]_2Ca + 3H_2O$, welches trikline Krystalle bildet und in kaltem Wasser viel löslicher ist als in heissem.

Aethyldiphenylphosphinat, $(C_6H_5)_2PO(OC_2H_5)$, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 165° schmelzen.

Die oben erwähnte, gelbe Masse enthält die Verbindung $C_6H_5P_4H$, welche demnach phenylirter, fester Phosphorwasserstoff ist und sich in grösserer Menge bildet, wenn sich Phosphenylchlorid langsam an feuchter Luft zersetzt. Er ist ein dunkelgelbes, amorphes Pulver, mit schwachem, an Phenylphosphin erinnerndem Geruch, welches unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und kaltem Schwefelkohlenstoff ist, sich beim Erwärmen an der Luft entzündet und durch Salpetersäure zu Phosphenylsäure und Phosphorsäure oxydirt wird.

Neben diesem Körper findet sich die in Schwefelkohlenstoff äusserst lösliche Verbindung $(C_6H_5)_2P_5O_2H$ oder $C_6H_5P_4.O.PO(C_6H_5)H$, welche in gelben Nadeln krystallisirt und mit Salpetersäure dieselben Producte wie Phosphenylwasserstoff liefert.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen entstehen auch durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf phosphenylige Säure [1]):

[1]) Götter und Michaelis, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 885.

$$C_6H_5PCl_2 + C_6H_5PO_2H_2 = 2\,C_6H_5PO + 2\,HCl$$
$$5\,C_6H_5PO = (C_6H_5)_4P_2O_3 + P_2 + C_6H_5PO_2$$
$$5\,C_6H_5PO + H_2O + 3\,P_2 = 2\,C_6H_5P_4H + 3\,C_6H_5PO_2$$
$$= 2\,(C_6H_5)_2P_5O_2H + C_6H_5PO_2.$$

Die Anhydride $P_2(C_6H_5)_4O_3$ und $P(C_6H_5)O_2$ verbinden sich dann mit Wasser zu Diphenylphosphinsäure und Phosphenylsäure.

(201) Diphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PH$, entsteht neben Diphenylphosphinsäure, wenn man Diphenylphosphorchlorid in einer Wasserstoffatmosphäre zu verdünnter Natronlauge tropfen lässt. Hierbei entsteht jedenfalls zunächst diphenylphosphinige Säure, welche aber sofort sich weiter zersetzt:

$$2\,(C_6H_5)_2POH = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO.OH.$$

Dieses Verhalten entspricht der Zersetzung der phosphenyligen Säure, welche, aber erst beim Erhitzen, in Phenylphosphin und Phosphenylsäure zerfällt.

Diphenylphosphin ist eine Flüssigkeit, welche bei 280° siedet und höchst unangenehm, aber lange nicht so durchdringend wie die primäre Base riecht. In concentrirter Salzsäure und Jodwasserstoffsäure löst es sich, wird aber von Wasser wieder abgeschieden. Von Salpetersäure und wässerigem Chlor wird es zu Diphenylphosphorsäure oxydirt [1]).

Methyldiphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PCH_3$, erhält man durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Diphenylphosphorchlorid. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 284° siedet (Michaelis und Link).

Methyldiphenylphosphinoxid, $(C_6H_5)_2CH_3PO$, entsteht durch Oxydation der vorhergehenden Verbindung an der Luft, sowie wenn man eine wässerige Lösung von Triphenylmethylphosphoniumjodid mit Silberoxid behandelt, indem das zuerst gebildete Hydroxid schon in der Kälte, rascher beim Kochen, sich unter Abscheidung von Benzol zersetzt, das Methyl also fester mit Phosphor verbunden ist als das Phenyl:

$$P(C_6H_5)_3(CH_3)OH = P(C_6H_5)_2(CH_3)O + C_6H_6.$$

Methyldiphenylphosphinoxid krystallisirt aus kochendem Aether in Prismen, welche bei 110° bis 111° schmelzen und im reinen Zustande geruchlos sind. Bei seiner Bildung aus dem Phosphoniumjodid treten, wie auch bei der seiner Homologen, harzige Nebenproducte auf, deren Geruch an Pfeffermünze oder Chloral erinnert [2]).

Aethyldiphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PC_2H_5$, ist eine Flüssigkeit, welche bei 293° siedet; sein Oxid, $P(C_6H_5)_2(C_2H_5)O$, bildet glänzende Prismen, die bei 121° schmelzen.

[1]) Michaelis und Gleichmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 801.
[2]) Michaelis und v. Soden, Ann. Chem. Pharm. **229**, 315.

Diäthyldiphenylphosphoniumjodid, $P(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2J$, entsteht durch Vereinigung von Aethyldiphenylphosphin mit Aethyljodid und bildet schöne, farblose Krystalle, welche sehr bitter schmecken und bei 204° schmelzen.

Ausser diesen Derivaten des Phenylphosphins und Diphenylphosphins kennt man auch solche, welche zugleich Methyl und Aethyl, sowie auch Aethylen enthalten [1]).

Phenoxyldiphenylphosphin, $P(C_6H_5)_2OC_6H_5$, entsteht, wenn man Diphenylphosphorchlorid mit Phenol in einer Wasserstoffatmosphäre erwärmt. Um den gebildeten Chlorwasserstoff vollständig zu entfernen, erhitzt man zuletzt etwas stärker und leitet Wasserstoff ein, worauf man die Temperatur auf 200° erhöht, um unverändertes Phenol zu beseitigen.

Phenoxyldiphenylphosphin ist ein farbloses, dickes, in Aether und Alkohol lösliches Oel, welches unter 62 mm Druck bei 265° bis 270° siedet und in einer Kältemischung zähflüssig wird, ohne zu erstarren. Da es unter dem gewöhnlichen Druck nicht ohne Zersetzung siedet, so wurde die Dampfdichte unter vermindertem Druck bestimmt und zu 9·97 und 10·07 gefunden.

Kocht man es mit Wasser, so zerfällt es in Phenol, Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure. Dieselbe Zersetzung, welche analog der des Diphenylphosphorchlorids ist, erleidet es rascher durch Natronlauge.

Phenoxyldiphenylphosphinoxid oder Diphenylphosphinsäurephenylester, $(C_6H_5)_2PO(OC_6H_5)$, entsteht durch directe Vereinigung von Phenoxyldiphenylphosphin mit Sauerstoff. Dasselbe verbindet sich auch mit Brom zu der Verbindung $(C_6H_5)_2PBr_2(OC_6H_5)$, welche nicht rein erhalten wurde und durch Behandlung mit Wasser und Kochen mit Sodalösung ebenfalls in obiges Oxid übergeht, das aus Weingeist in kleinen Nadeln oder Prismen krystallisirt, welche bei 135° bis 136° schmelzen.

Phenoxyldiphenylphosphinsulfid, $(C_6H_5)_2PS(OC_6H_5)$, entsteht leicht, wenn man die Lösungen von Phenoxyldiphenylphosphin und Schwefel in Kohlenstoffsulfid mischt. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln und aus Aether in kleinen durchsichtigen Prismen, welche bei 124° schmelzen.

Auch die ähnliche Verbindung mit Selen ist dargestellt worden.

Phenoxyldiphenylmethylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_2P(OC_6H_5)CH_3J$, erhält man beim längeren Erwärmen von Phenoxyldiphenylphosphin mit Methyljodid; es bildet eine krystallinische Masse, die an feuchter Luft zerfliesst und beim Kochen mit Wasser in Jodwasserstoff, Phenol und Diphenylmethylphosphinoxid zerfällt [2]).

[1]) Gleichmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 198. [2]) Michaelis und La Coste, ibid. **18**, 2109.

(202) Triphenylphosphin, $P(C_6H_5)_3$, entsteht, wenn man Natrium zu einer ätherischen Lösung von Phosphenylchlorid und Brombenzol setzt (Michaelis und Gleichmann). Einfacher erhält man es, wenn man das Phosphenylchlorid durch Phosphortrichlorid ersetzt [1]):

$$PCl_3 + 3\,C_6H_5Br + 6\,Na = P(C_6H_5)_3 + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Statt Brombenzol lässt sich auch das billigere Chlorbenzol anwenden [2]).

Triphenylphosphin krystallisirt in unvollkommen ausgebildeten, durchsichtigen, kurzen Prismen oder Tafeln, welche ihrem optischen Verhalten nach dem monosymmetrischen System angehören, fast geruchlos sind und sich in Weingeist und Aether leicht lösen. Es schmilzt bei 79°; schon sehr geringe Verunreinigungen aber erniedrigen den Schmelzpunkt. In einem indifferenten Gase siedet es über 360° unter geringer Zersetzung, weshalb die Bestimmung der Dampfdichte die zu hohen Zahlen 9·63 bis 10·61 statt 9·07 ergab.

Von trockenem Chlorwasserstoff wird es auch beim Erhitzen nicht angegriffen; in concentrirter Salzsäure löst es sich schon leicht bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber durch Wasser wieder abgeschieden. Setzt man Platinchlorid zur salzsauren Lösung, so entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag von $[P(C_6H_5)_3H]_2PtCl_6$.

Triphenylphosphoniumjodid, $P(C_6H_5)_3HJ$, erhält man durch Auflösen des Phosphins in heisser Jodwasserstoffsäure; beim Erkalten scheidet es sich in feinen Nadeln aus, während es aus heissem Eisessig in langen Prismen krystallisirt. Von Wasser wird es in seine Bestandtheile zerlegt; es schmilzt bei 215° unter Zersetzung; doch lässt es sich zum Theil unzersetzt sublimiren.

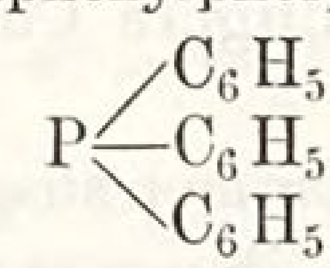
Triphenylphosphin verbindet sich auch mit den Elementen der Chlorgruppe, doch lassen sich die Verbindungen nicht rein erhalten.

Triphenylphosphinoxid, $P(C_6H_5)_3O$. Sauerstoff wird selbst von dem geschmolzenen Phosphin nicht aufgenommen; übergiesst man es aber mit Wasser, setzt die erforderliche Menge Brom hinzu, erwärmt und kocht dann mit Natronlauge, bis das ölige Product farblos geworden ist, so erhält man das Hydroxid $P(C_6H_5)_3(OH)_2$, welches sich auch bildet, wenn man Kaliumchlorat zur warmen, salzsauren Lösung des Phosphins setzt. Dasselbe ist in heissem Wasser etwas, in Weingeist leicht löslich und krystallisirt aus einem Gemische von Petroleumäther und Benzol in schön ausgebildeten Prismen. Es verliert leicht Wasser und geht bei 100° in das Oxid über, welches bei 153·5° schmilzt und über 360° ohne Zersetzung siedet; die Bestimmung der Dampfdichte ergab die Zahl 9·79 statt des thoeretischen Werthes 9·68 [3]).

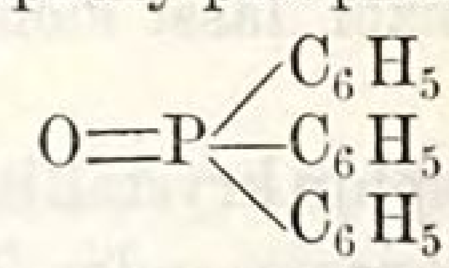
[1]) Michaelis und Reese, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 1610. [2]) Michaelis und v. Soden, Ann. Chem. Pharm. **229**, 295. [3]) Michaelis und La Coste, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2118.

Triphenylphosphinoxid verhält sich gegen Brom, Sauerstoff, Schwefel, Methyljodid u. s. w. ganz indifferent, während das isomere Phenoxyldiphenylphosphin sich damit gerade wie Triphenylphosphin leicht verbindet, indem es, wie auch das letztere, dreiwerthigen Phosphor enthält, während derselbe in deren Oxiden fünfwerthig auftritt [1]):

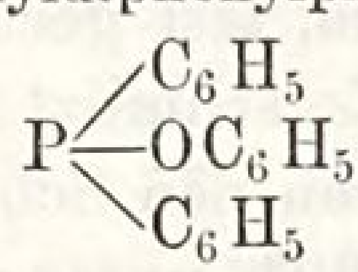
Triphenylphosphin



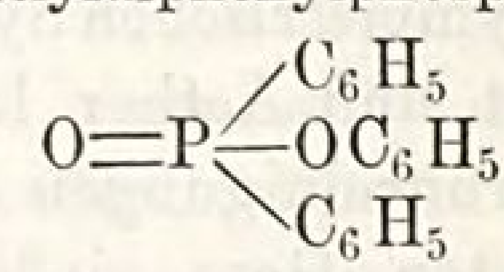
Triphenylphosphinoxid



Phenoxyldiphenylphosphin



Phenoxyldiphenylphosphinoxid



Triphenylphosphinnitrat, $P(C_6H_5)_3(NO_3)_2$, erhält man durch Auflösen des Phosphins in rauchender Salpetersäure und Eindampfen als gelbe, strahlig krystallinische Masse, welche fortwährend Salpetersäure abgiebt und sich beim Stehen über Schwefelsäure und gelöschten Kalk in das basische Salz, $P(C_6H_5)_3(NO_3)OH$, verwandelt, das bei 75° schmilzt und beim Kochen mit Waser in das Hydroxid übergeht.

Triphenylphosphinsulfid, $P(C_6H_5)_3S$, entsteht, wenn man eine Lösung des Phosphins und Schwefels in Schwefelkohlenstoff verdampfen lässt; es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 157·5° schmelzen und unter geringer Zersetzung über 360° sieden.

Triphenylphosphinselenid, $P(C_6H_5)_3Se$, ist ein sehr ähnlicher Körper, welcher bei 183° bis 184° schmilzt und durch Erhitzen des Phosphins mit Selen erhalten wird.

Verbindungen des Triphenylphosphins mit Alkyljodiden bilden sich sehr leicht; sie sind schwer in Wasser, leicht in Weingeist, aber in Aether so gut wie gar nicht löslich, schmecken intensiv bitter und färben sich an der Luft gelblich.

Triphenylmethylphosphoniumjodid, $P(C_6H_5)_3CH_3J$. Methyljodid vereinigt sich mit dem Phosphin unter lebhafter Reaction zu dieser Verbindung, welche aus Wasser in glasglänzenden Blättchen krystallisirt, deren Schmelzpunkt anfangs bei 165° bis 166° liegt, aber sich beim Umkrystallisiren allmälig auf 182° bis 183° erhöht und dann constant wird.

Kocht man seine wässerige Lösung mit Silberchlorid, so entsteht das Chlorid $P(C_6H_5)_3CH_3Cl + H_2O$, welches beim Eindampfen als krystallinische Masse zurückbleibt, die bei 100° bis 110° das Wasser verliert und bei 212° bis 213° schmilzt. Das Platinichlorid, $[P(C_6H)_3CH_3]_2PtCl_6$, ist ein Niederschlag, der aus Wasser oder Weingeist in gelbrothen Nadeln krystallisirt.

[1]) Michaelis und La Coste, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2118.

	Schmelzpunkt
Triphenyläthylphosphoniumjodid:	
$P(C_6H_5)_3C_2H_5J$, breite, farblose Blättchen . . .	164⁰ bis 165⁰
Triphenylpropylphosphoniumjodid:	
$P(C_6H_5)_3C_3H_7J$, stark glänzende, dicke, durchsichtige, monosymmetrische Tafeln	201·5⁰
Triphenylisopropylphosphoniumjodid:	
$P(C_6H_5)_3CH(CH_3)_2J + 2H_2O$, opake, dicke Tafeln	—
Triphenylisobutylphosphoniumjodid:	
$P(C_6H_5)_3C_4H_9J$, glänzende Blättchen oder Nadeln	176⁰ bis 177⁰
Triphenylamylphosphoniumjodid:	
$P(C_6H_5)_3C_5H_{11}J$, farblose Prismen	174⁰

Durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxid auf diese Verbindungen entstehen die entsprechenden Hydroxide, welche aber, wie schon erwähnt, rasch in Benzol und Diphenylalkylphosphinoxide zerfallen (§. 201).

Methylenhexphenylphosphoniumjodid, $P_2(C_6H_5)_6CH_2J_2$, entsteht, wenn man das Phosphin in Methylenjodid löst, und krystallisirt in kleinen, glänzenden Nädelchen.

Aethylenhexphenylphosphoniumbromid, $P_2(C_6H_5)_6C_2H_4Br_2$, ist ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver [1]).

(203) Trinitrotriphenylphosphinoxid, $P(C_6H_4.NO_2)_3O$. Wenn man einen Theil Triphenylphosphinoxid in ein Gemisch von zwei Theilen rauchender Salpetersäure und fünf Theilen concentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht einträgt, dass die Temperatur 15⁰ bis 20⁰ nicht übersteigt und dann die Lösung in viel kaltes Wasser giesst, so scheidet sich ein Gemisch zweier isomerer Nitroverbindungen ab, von denen eine sich leicht durch kochenden Alkohol entfernen lässt; dieselbe ist harzartig, intensiv gelb gefärbt und wurde noch nicht ganz rein erhalten. Das Hauptproduct, welches 85 bis 90 Proc. der theoretischen Ausbeute beträgt, bleibt als gelblichweisses, krystallinisches Pulver zurück. Durch Auflösen in siedendem Eisessig und Zusatz von vier Raumtheilen Alkohol erhält man es in gelblichen, länglichen Blättchen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigsäure, mit oder ohne Zusatz von Weingeist, fast farblos werden. Sie schmelzen bei 224⁰ und verpuffen bei höherer Temperatur.

Triamidotriphenylphosphinoxid, $P(C_6H_4.NH_2)_3O$, erhält man durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure. Es krystallisirt aus kochendem Weingeist in farblosen Prismen, welche ein Molecül Alkohol enthalten, das bei 100⁰ bis 110⁰ entweicht. Aus viel

[1]) Michaelis u. Gleichmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 803; Ann. Chem. Pharm. 229, 318.

heissem Wasser scheidet es sich in wasserfreien, glänzenden, meist röthlich gefärbten Blättchen ab, welche bei 258⁰ schmelzen.

Seine in Wasser sehr löslichen Salze bleiben beim Verdampfen der Lösung als gummiartige oder glasige Massen zurück.

Kocht man die Base mit Acetanhydrid, so entsteht die Triacetylverbindung $P(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_3O + H_2O$, die sich aus verdünnter Essigsäure oder Weingeist in warzigen Krystallen abscheidet, welche erst bei 130^0 bis 150^0 vollständig wasserfrei werden und dann unter Gasentwickelung bei 186^0 bis 187^0 schmelzen.

Hexmethyltriamidotriphenylphosphinoxid, $P[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3O$, entsteht beim Erhitzen der Amidoverbindung mit Methyljodid und Holzgeist. Es krystallisirt aus Weingeist entweder in Nadeln mit einem Molecül Alkohol, oder man erhält alkoholfreie Krystalle, welche bei 149^0 bis 152^0 schmelzen.

Setzt man überschüssiges Bromwasser zu der heissen, salzsäurehaltigen wässerigen Lösung der Amidoverbindung, so entsteht ein weisslicher, etwas röthlichgrau gefärbter Niederschlag von $P(C_6H_3Br_2NH_2)_3O$, während Chlorwasser eine braune Fällung giebt (Michaelis und von Soden).

Diphosphobenzolhydroxid, $C_6H_5P{=}POH$, erhält man durch Einwirkung von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff auf Phosphenylchlorid und Zerreiben und Waschen des Productes mit Weingeist. Es ist ein gelbes, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliches Pulver, welches sich beim Erwärmen an der Luft entzündet und beim Erhitzen mit Salpetersäure zu Phosphenylsäure und Phosphorsäure oxydirt wird [1]).

Diphosphenyl, $C_6H_5P{=}PC_6H_5$, entspricht dem Azobenzol, wie die vorhergehende Verbindung dem Diazobenzolhydroxid, weshalb man es auch Phosphobenzol nennen kann. Um es darzustellen, bringt man Phenylphosphin in ein Kölbchen, durch welches trockener Wasserstoff strömt und lässt Phosphenylchlorid zutropfen:

$$C_6H_5PCl_2 + C_6H_5PH_2 = \begin{matrix} C_6H_5P \\ \| \\ C_6H_5P \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Man erwärmt gelinde, wäscht das Product mit Wasser und dann mit reinem Aether. Es ist ein gelbliches, in heissem Benzol leicht lösliches Pulver, das bei 149^0 bis 150^0 schmilzt und zu einer krystallinischen Masse erstarrt. An der Luft oxydirt es sich allmälig zu Oxyphosphobenzol, $(C_6H_5P)_2O$. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt es in Phenylphosphin und Phosphenylchlorid, welches aber durch das vorhandene Wasser sofort in phosphenylige Säure verwandelt wird. Letztere entsteht auch bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, während concentrirte es in Phosphenylsäure verwandelt (Köhler und Michaelis).

[1]) Michaelis, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 499.

Arsenderivate des Benzols.

(204) Phenylarsenchlorid, $C_6H_5AsCl_2$, entsteht neben Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, wenn man die Dämpfe von Benzol und Arsentrichlorid durch eine rothglühende Röhre leitet. Beide Verbindungen lassen sich aber weder durch Krystallisation noch Destillation trennen, weshalb man das Chlorid durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberphenyl gewinnt [1]). Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, nicht sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei 252° bis 255° siedet und an der Luft nicht raucht. Sein Geruch ist in der Kälte schwach unangenehm und beim Erwärmen scharf stechend; auf die Haut wirkt es stark ätzend. Von Wasser wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen.

Mit Chlor verbindet es sich zu dem Tetrachlorid, während Brom es unter Bildung von Paradibrombenzol zersetzt.

Phenylarsenoxid, C_6H_5AsO, entsteht durch Einwirkung von Sodalösung auf das Chlorid; es scheidet sich aus der weingeistigen Lösung in krystallinischen Krusten ab, welche bei 119° bis 120° schmelzen, in der Kälte eigenthümlich anisartig riechen; beim Erwärmen aber ist sein Geruch sehr stechend und greift die Schleimhaut der Nase besonders heftig an. Es ist nicht in Wasser, aber in Alkalien löslich. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt es in Arsentrioxid und Triphenylarsin.

Phenylarsenbromid, $C_6H_5AsBr_2$, erhält man durch Erwärmen des Oxids mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Es ist eine schwach riechende Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung bei 285° siedet. Von Brom wird es leicht in Brombenzol und Arsentribromid zerlegt.

Phenylarsenjodid, $C_6H_5AsJ_2$, ist eine schwere, ölige, rothe Flüssigkeit; behandelt man seine alkoholische Lösung mit phosphoriger Säure, so entsteht Jodarsenobenzol, $C_6H_5AsJ.AsJC_6H_5$, das sich in lebhaft gelb gefärbten Nadeln ausscheidet, welche durch Einwirkung von Jod wieder in die ursprüngliche Verbindung übergehen. Es ist ein sehr unbeständiger Körper, welcher an der Luft zerfliesst [2]).

Phenylarsentetrachlorid, $C_6H_5AsCl_4$, krystallisirt in breiten gelben Nadeln, welche bei 45° schmelzen, an der Luft rauchen und von Wasser leicht zersetzt werden. Gegen organische Säuren verhält es sich ganz anders als die entsprechende Phosphorverbindung; in Eisessig löst es sich in der Kälte; beim Erwärmen entsteht kein Acetylchlorid, sondern Chloressigsäure; auf Schwefeldioxid ist es ohne Wirkung. Erhitzt man es in einem offenen Gefässe oder leitet Kohlendioxid unter Erwärmen durch, so spaltet es sich in Chlor und Phenylarsenchlorid. Beim Erhitzen auf 150° in einem verschlossenen Gefässe zersetzt es sich in Arsentrichlorid und Monochlorbenzol.

[1]) La Coste und Michaelis, Liebig's Ann. **201**, 191. [2]) Michaelis und Schulte, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 913.

Phenylarsenoxychlorid, $C_6H_5AsOCl_2$, entsteht, wenn man zum Tetrachlorid die entsprechende Menge Wasser tropfen lässt. Leichter und reiner erhält man es durch Vereinigung von Chlor mit Phenylarsenoxid. Es ist eine weisse, krystallinische Masse, die gegen 100° schmilzt und an der Luft schwach raucht.

Phenylarsinsäure, $C_6H_5AsO(OH)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Wasser auf das Oxychlorid oder Tetrachlorid. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht und auch in Alkohol löslich und krystallisirt in langen Säulen und compacten Drusen. Erhitzt man sie auf 140°, so geht sie in das Anhydrid $C_6H_5AsO_2$ über, ein amorphes Pulver, das sich leicht wieder mit Wasser verbindet. Sie ist eine sehr beständige Verbindung, welche der Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel widersteht; auch Reductionsmittel wirken kaum auf sie ein; beim Kochen mit Jod und amorphem Phosphor liefert sie Phenylarsenjodid. Erhitzt man sie mit Natronkalk, so entsteht Benzol, welches sich auch, neben Phenol, bildet, wenn man sie mit Aetzkali schmilzt [1]).

Phenylarsinsäure ist ein Gift; die Vergiftungserscheinungen beginnen und der Tod der Versuchsthiere erfolgt etwas langsamer als bei arseniger Säure, aber kaum weniger rasch als bei Arsensäure.

Die Phenylarsinate der Alkalimetalle sind saure Salze, welche aber neutral reagiren und, mit Ausnahme des Ammoniumsalzes, nicht krystallisiren. Auch die Erdalkalimetalle bilden gern saure Salze, die aber gut krystallisiren. Die schweren Metalle ersetzen zwei Wasserstoffatome; ihre Salze sind wenig oder nicht löslich in Wasser.

Dimethylphenylarsin, $AsC_6H_5(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Dichlorid und ist eine ziemlich dünne Flüssigkeit, welche bei 200° siedet und scharf widerlich riecht [2]).

Diäthylphenylarsin, $AsC_6H_5(C_2H_5)_2$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche schwach, aber unangenehm riecht und bei 240° siedet. Mit Chlor verbindet es sich zu Diäthylphenylarsinchlorid, $AsC_6H_5(C_2H_5)_2Cl_2$, welches schön krystallisirt.

Triäthylphenylarsoniumjodid, $AsC_6H_5(C_2H_5)_3J$, entsteht, wenn man Diäthylphenylarsin mit Aethyljodid auf 100° erhitzt. Es krystallisirt aus Wasser in Prismen, welche intensiv bitter schmecken, bei 112° bis 113° schmelzen und beim Erhitzen im Kohlendioxidstrome in ihre Bestandtheile zerfallen. Das daraus erhaltene, stark alkalische Hydroxid und das Chlorid bilden syrupartige Massen (La Coste und Michaelis).

(205) Diphenylarsenchlorid, $(C_6H_5)_2AsCl$, erhält man durch Kochen von überschüssigem Phenylarsenchlorid mit Quecksilberphenyl. Es ist eine hellgelbe, ölige, nicht rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen

1) La Coste, Liebig's Ann. 208, 9. 2) Link und Michaelis, ibid. 207, 208.

heftig reizend riecht und die Haut weniger angreift als Phenylarsenchlorid. Es siedet bei 230⁰ und wird von alkoholischem Kali in Diphenylarsenoxid, $[(C_6H_5)_2As]_2O$, verwandelt, das warzige Krystalle bildet, welche bei 91⁰ bis 92⁰ schmelzen.

Diphenylarsentrichlorid, $(C_6H_5)_2AsCl_3$, bildet sich durch Vereinigung des Monochlorids mit Chlor und krystallisirt aus Benzol in Tafeln, welche bei 174⁰ schmelzen. Erhitzt man es auf 200⁰, so zerfällt es in Chlorbenzol und Phenylarsenchlorid.

Diphenylarsenoxychlorid, $[(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$, ist ein weisses Pulver, welches bei 117⁰ schmilzt und durch directe Verbindung von Chlor mit Diphenylarsinoxid entsteht. Wasser zersetzt es unter Bildung von Diphenylarsinsäure.

Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2AsO(OH)$, erhält man durch Zersetzung des Trichlorids mit Wasser. Sie krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 174⁰ schmelzen und ist eine schwache Säure, die wie auch ihre löslichen Salze ein starkes Gift ist, welches häufig noch rascher wirkt als Phenylarsinsäure. Von kochender, concentrirter Salpetersäure wird es nicht angegriffen.

Diphenylmethylarsin, $As(C_6H_5)_2CH_3$, erhält man durch Einwirkung des Chlorids auf Zinkmethyl. Es ist eine ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 206⁰ siedet und höchst durchdringend riecht.

Diphenyläthylarsin, $As(C_6H_5)_2C_2H_5$, siedet bei 220⁰ und riecht nicht unangenehm obstartig. Mit Chlor verbindet es sich zu Diphenyläthylarsinchlorid, welches aus Benzol in langen Nadeln krystallisirt, die bei 137⁰ schmelzen.

(206) Triphenylarsin, $As(C_6H_5)_3$, entsteht durch Erhitzen von Phenylarsenoxid auf 180⁰ bis 200⁰:

$$3\,C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3.$$

Einfacher gewinnt man es, wenn man mit Natrium auf ein Gemisch von Arsentrichlorid, Brombenzol und Aether einwirkt [1]).

Es krystallisirt aus Diphenylarsenchlorid in grossen, durchsichtigen, glasglänzenden Tafeln und aus Weingeist in dünnen, zerbrechlichen Blättchen, welche bei 58⁰ bis 59⁰ schmelzen. Es siedet im Kohlendioxidstrome über 360⁰ und verbindet sich selbst beim Erhitzen nicht mit Aethyljodid.

Triphenylarsinchlorid, $(C_6H_5)_3AsCl_2$, krystallisirt aus heissem Benzol in Tafeln, welche an der Luft schwach rauchen und bei 171⁰ schmelzen. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre auf 280⁰, so zerfällt es in Diphenylarsenchlorid und Chlorbenzol.

Triphenylarsinhydroxid, $(C_6H_5)_3As(OH)_2$, bildet sich, wenn

1) Michaelis und Reese, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2876.

man das Chlorid mit Wasser oder besser mit verdünntem Ammoniak kocht und krystallisirt beim Eindampfen in Tafeln oder kurzen, weissen Nadeln, welche bei 108⁰ schmelzen. Ueber Schwefelsäure oder bei 105⁰ bis 110⁰ verwittert es, indem es in Triphenylarsinoxid, $(C_6H_5)_3AsO$, übergeht, welches bei 189⁰ schmilzt.

Triphenylarsinsulfid, $(C_6H_5)_3AsS$, entsteht durch Zusammenschmelzen von Triphenylarsin mit Schwefel oder leichter, wenn man Triphenylarsinchlorid mit gelbem Ammoniumsulfid kocht. Es ist unlöslich in Wasser und Schwefelalkalien und krystallisirt aus heissem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, welche bei 162⁰ schmelzen (La Coste und Michaelis).

Arsenobenzol, $C_6H_5As{=}AsC_6H_5$, entsteht durch die Einwirkung der meisten Reductionsmittel auf eine alkoholische Lösung von Phenylarsenoxid, C_6H_5AsO. Am besten kocht man sie mit krystallisirter phosphoriger Säure:

$$2\,C_6H_5AsO + 2\,PO_3H_3 = \begin{matrix} C_6H_5As \\ \| \\ C_6H_5As \end{matrix} + 2\,PO_4H_3.$$

Es krystallisirt in gelblichen Nadeln, welche bei 196⁰ schmelzen, in Alkohol schwer und in Benzol leicht löslich sind; die Lösung verharzt sehr leicht. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt es in Triphenylarsin und metallisches Arsen; Chlor führt es in Phenylarsenchlorid über [1].

Antimonderivate des Benzols.

Triphenylstibin, $Sb(C_6H_5)_3$, entsteht, wenn man eine Lösung von Brombenzol und Antimontrichlorid in Benzol mit Natrium erhitzt. Es ist in Weingeist schwer löslich und krystallisirt daraus in Blättchen, welche schwach, aber unangenehm riechen und bei 48⁰ schmelzen [2].

Borderivate des Benzols.

(207) Phenylborchlorid, $C_6H_5BCl_2$, bildet sich durch Erhitzen von Borchlorid mit Quecksilberphenyl auf 180⁰ bis 200⁰ und ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und sich mit Wasser unter heftigem Zischen und Aufspritzen zersetzt. Es siedet bei 175⁰, erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer krystallinischen Masse, welche gegen 0⁰ schmilzt. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es kein Chlor auf; aber kühlt man es durch eine Kältemischung ab, so absorbirt es etwa zwei

[1] Michaelis und Schulte, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 912. [2] Michaelis und Reese, ibid. 15, 2876.

Atome, wobei es sich verflüssigt; entfernt man nun die Kältemischung, so zerfällt ein Theil der entstandenen Verbindung wieder in Chlor und Phenylborchlorid und ein anderer in Chlorbenzol und Borchlorid:

$$C_6H_5BCl_4 = C_6H_5Cl + BCl_3.$$

Diese Zersetzung entspricht ganz dem Zerfall des Methylarsentetrachlorids in Methylchlorid und Arsentrichlorid.

Phenylborsäure, $C_6H_5B(OH)_2$, erhält man, indem man das Chlorid langsam zu Wasser tropfen lässt. Sie krystallisirt aus warmem Wasser in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 204° schmelzen und mit Wasserdampf etwas flüchtig sind. Sie röthet schwach Lackmus und bildet krystallisirbare Salze.

Natriumphenylborat, $C_6H_5B(ONa)_2$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in grossen quadratischen Tafeln.

Saures Calciumphenylborat, $(C_6H_5BO_2)_2CaH_2$, bildet drusenförmige Krystalle.

Saures Silberphenylborat, $C_6H_5BOAg(OH)$, ist ein gelber, am Licht leicht veränderlicher Niederschlag, welcher entsteht, wenn man die Lösung der Säure mit Silbernitrat und etwas Ammoniak versetzt. Erhitzt man es mit Wasser, so zerfällt es in Benzol, Borsäure und Silberoxid:

$$2C_6H_5BO_2AgH + 3H_2O = 2C_6H_6 + 2B(OH)_3 + Ag_2O.$$

Aethylphenylborat, $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung des Chlorids auf absoluten Alkohol und ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 176° siedet und an feuchter Luft leicht in die Säure übergeht.

Sehr charakteristisch für Phenylborsäure ist, dass sie auch in sehr verdünnter Lösung mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag von Phenylquecksilberchlorid giebt:

$$C_6H_5B(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = C_6H_5HgCl + B(OH)_3 + HCl.$$

Man kann so noch einen Theil der Säure in 25 000 Theilen Wasser nachweisen.

Phenylboroxid, C_6H_5BO. Das Anhydrid der Phenylborsäure erhält man, wenn man sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Es ist eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 190°, siedet ohne Zersetzung über 360° und ist leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich, verbindet sich aber damit bei anhaltendem Kochen zu Phenylborsäure [1]).

Borsäure hat bekanntlich eine starke antiseptische Wirkung; es war daher zu erwarten, dass ein Phenylderivat derselben diese Wirkung noch ausgesprochener zeigen würde. Nach Versuchen von Filehne und Rothaas erweckt die Phenylborsäure die Hoffnung, in ihr ein therapeutisch nutz-

[1]) Michaelis und Becker, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 58; **15**, 180.

bares Mittel zu erhalten, da sie mild aromatisch schmeckt und in grossen Dosen genommen keine ätzende Wirkung, sondern nur mässiges Ohrensausen und etwas Schwindel und Kopfweh erzeugt, welche Symptome bald wieder verschwinden. Im Gegensatze zu dieser geringen toxischen Einwirkung beim Menschen, wirkt sie verhältnissmässig stark giftig auf niedere Thiere. Auf Frösche üben schon 2 mg eine giftige Wirkung aus, während ein Kaninchen 0·5 g ohne nennenswerthe Störung vertrug.

Ihre Wirkung auf septische Vorgänge ist fünf- bis zehnmal stärker als die ihres Natriumsalzes; eine Lösung der Säure von 1 : 100 000 verzögert den Eintritt der Fäulniss, und bewahrt man Fleisch in einer genügend grossen Menge von Flüssigkeit, dass die darin enthaltenen Salze nicht hinreichen, um die Säure zu neutralisiren, so ist eine Concentration von 1 : 5000 genügend, die Fäulniss unmöglich zu machen. Bacterienbildung wird durch eine Lösung von 1 : 1000 verhindert und durch eine von 1 : 10 000 bedeutend verzögert [1].

Siliciumderivate des Benzols.

(208) Phenylsilicumchlorid, $C_6H_5SiCl_3$, erhält man durch Erhitzen von Siliciumchlorid mit Quecksilberphenyl auf 300°. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche an der Luft schwach raucht, dem Siliciumchlorid ähnlich riecht, bei 197° siedet und beim Anzünden mit stark russender, grün gesäumter Flamme, unter Hinterlassung von Kieselerde verbrennt.

Phenylsiliciumsäure oder Silicobenzoësäure, $C_6H_5.SiO.OH$, entsteht, wenn man das Chlorid tropfenweise zu verdünntem, überschüssigem Ammoniak setzt. Die ausgeschiedene Säure wird in Aether aufgenommen und bleibt beim Verdunsten derselben als durchsichtige, erstarrten Glastropfen ähnliche Masse zurück. Aus Alkohol scheidet sie sich als Syrup ab, welcher zu einer festen Masse eintrocknet und dann nur wenig in Alkohol, aber leicht in Aether löslich ist. Sie schmilzt bei 92°, löst sich in Kalilauge und wird daraus nicht durch Salzsäure gefällt. Lässt man diese Lösung an der Luft stehen oder setzt Ammoniak zur sauren Lösung, so scheidet sich die Säure ab. Verdampft man ihre Lösung in überschüssigem Kali und erhitzt den Rückstand, so destillirt Benzol über:

$$C_6H_5SiO_2K + KOH = C_6H_6 + SiO_3K_2.$$

Diese Zersetzung entspricht der Spaltung der Benzoësäure in Benzol und Kohlendioxid.

Die Darstellung von Salzen gelang nicht. Trocknet man die Säure bei 100°, so geht sie in Silicobenzoësäureanhydrid, $(C_6H_5SiO)_2O$,

[1] Michaelis und Becker, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 182.

über, das ein amorphes Pulver ist, welches, wie auch die Säure, mit leuchtender, stark russender Flamme verbrennt, wobei durch Kohle schwarz gefärbte Kieselerde zurückbleibt.

Phenylsiliciumäther oder Aethylorthosilicobenzoat, $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, entsteht durch Einwirkung des Chlorids auf absoluten Alkohol und ist eine stechend ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 235° siedet. Erhitzt man sie mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so entsteht Silicobenzoësäure:

$$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3 + 3HJ = C_6H_5.SiO_2H + 3C_2H_5J + H_2O.$$

Siliciumtriäthylphenyl, $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$, entsteht, wenn man das Chlorid mit Zinkäthyl auf 150° bis 165° erhitzt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 230° siedet und deren Dampf dem Nelkenöl ähnlich, aber schwächer riecht. Leitet man Chlor unter Abkühlen ein, so entsteht das Chlorid $SiC_{12}H_{19}Cl$, welches sehr dickflüssig ist, bei 260° bis 265° siedet und schwach aromatisch riecht. Es wird von einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, selbst bei 250°, nicht in ein Acetat verwandelt und ist daher wohl Siliciumchlorphenyltriäthyl, $C_6H_4ClSi(C_2H_5)_3$ [1]).

Siliciumtetraphenyl oder Silicotetraphenylmethan, $Si(C_6H_5)_4$, bildet sich unter lebhafter Reaction durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Siliciumchlorid und Chlorbenzol, zu dem man etwas Essigäther gesetzt hat. Es ist schwer in Weingeist und Aether, leicht in heissem Benzol löslich, aus dem es sich als krystallinisches Pulver oder grösseren, undeutlichen Krystallen ausscheidet, schmilzt bei 228° und siedet oberhalb 360°. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es unter Abscheidung leichter Flocken von Kieselerde, welche durch die Verbrennungsgase weggeführt werden, ohne einen Rückstand zu hinterlassen [2]).

Zinnderivate des Benzols.

(209) Zinntriäthylphenyl, $C_6H_5Sn(C_2H_5)_3$, bildet sich, wenn man ein mit Aether verdünntes Gemenge von Triäthylzinnjodid und Brombenzol mit Natrium erhitzt:

$$C_6H_5Br + (C_2H_5)_3SnJ + 2Na = (C_2H_5)_3SnC_6H_5 + NaBr + NaJ.$$

Es ist eine farblose, ziemlich stark lichtbrechende, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 254° siedet und deren Dampf an der Luft sich theilweise oxydirt; beim Anzünden verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme und hinterlässt Zinn. Erwärmt man seine alkoholische Lösung mit Silbernitrat, so entsteht ein schöner Silberspiegel, neben Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, und Zinntriäthylnitrat. Durch Einwirkung

1) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 173, 151. 2) Polis, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1540.

von Jod zerfällt es in Jodbenzol und Triäthylzinnjodid, und rauchende Salzsäure zersetzt es in Benzol und Triäthylzinnchlorid.

Aethylphenylzinnchlorid, $C_6H_5(C_2H_5)SnCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf das letztere:

$$C_6H_5(C_2H_5)_3Sn + SnCl_4 = C_6H_5(C_2H_5)SnCl_2 + (C_2H_5)_2SnCl_2.$$

Es krystallisirt aus Aether in Tafeln, welche bei 45° schmelzen und schwer in Wasser und verdünnter Salzsäure, aber leicht in absolutem Alkohol löslich sind [1]).

Diphenylzinnchlorid, $(C_6H_5)_2SnCl_2$. Um dasselbe darzustellen, wird ein Gemisch gleicher Theile Zinntetrachlorid und Quecksilberphenyl mit Ligroïn übergossen und zwölf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man, zieht den Rückstand mit Ligroïn aus, destillirt dasselbe unterhalb 160° ab, giesst das aus 300 g Quecksilberphenyl erhaltene Product unter Abkühlen in 500 bis 750 ccm Wasser und schüttelt gut um. Die wässerige Lösung enthält Salzsäure, Zinnchlorid und Diphenylzinnchlorid; man erwärmt sie auf dem Wasserbade auf 85° bis 90°; nach kurzer Zeit scheidet sich ein Theil des Diphenylzinnchlorids als schweres Oel aus, von dem man die wässerige Lösung abgiesst und sie wieder zwei Stunden erwärmt, wobei sich ein klebriges Pulver, welches ein Gemisch des Chlorids und Hydroxychlorids ist, ausscheidet, das man entfernt, worauf beim Erwärmen auf wieder je zwei Stunden erst fast reines Hydroxychlorid und zuletzt ein Gemisch desselben mit Diphenylzinnoxid und Zinnoxid abgeschieden wird. Aus dem letzteren Gemisch und dem von Diphenylzinnchlorid und Hydroxychlorid erhält man das reine Chlorid, indem man Chlorwasserstoff darüber leitet und zuletzt auf 45° erwärmt. Das Product wird dann mit Ligroïn ausgezogen [2]).

Diphenylzinnchlorid ist in Alkohol und Ligroïn leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in zolllangen, compacten, durchsichtigen, diamantglänzenden Prismen des asymmetrischen Systems. Es hat einen durchdringend süsslichen Geruch, schmilzt bei 42° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 333° bis 337°. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure auf 100°, so zerfällt es in Benzol und Zinntetrachlorid.

Diphenylzinnhydroxychlorid, $(C_6H_5)_2Sn(OH)Cl$, entsteht beim gelinden Erwärmen des Chlorids mit Wasser, oder wenn man letzteres feuchter Luft aussetzt. Wie oben erwähnt, gewinnt man es auch bei der Darstellung des Chlorids; man erhält es aus dem Product, das noch etwas Chlorid enthält, rein, indem man es mit Alkohol wäscht und dann längere Zeit mit Wasser in Berührung lässt.

Es ist ein amorphes Pulver, welches bei 187° schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Concentrirte Salzäure oder Chlorwasserstoffgas führen es wieder in das Chlorid über.

[1]) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 159, 251. [2]) Aronheim, ibid. 194, 145.

Diphenylzinnoxid, $(C_6H_5)_2SnO$, bildet sich durch Zersetzung des Chlorids oder Hydrochlorids mit Alkalien; man erhält so eine weisse flockige Masse, welche nach dem Trocknen ein unschmelzbares Pulver bildet, dessen Eigenschaften dem des Hydroxychlorids sehr ähnlich sind.

Diphenylzinnchlorobromid, $(C_6H_5)_2SnClBr$, erhält man durch Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf das Chlorid oder Oxychlorid. Es ist dem Chlorid sehr ähnlich und riecht noch durchdringender; aus seinen Lösungen scheidet es sich als ölige Flüssigkeit ab, welche, wenn man einen Krystallsplitter hineinbringt, sich in Krystalle verwandelt, die bei 39⁰ schmelzen.

Diphenylzinnchlorojodid, $(C_6H_5)_2SnClJ$, bildet sich in ähnlicher Weise, wie die vorhergehende Verbindung und krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden, monosymmetrischen Prismen, welche bei 69⁰ schmelzen.

Eigenthümlich ist, dass durch die Einwirkung von Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff auf das Chlorid die schwächeren Halogene das stärkere verdrängen, ähnlich wie Phosphenylchlorid durch Bromwasserstoff in Phosphenylbromid verwandelt wird. Diphenylzinnchlorid verhält sich demnach nicht wie das Chlorid eines organischen Metallradicals, sondern wie das eines Nichtmetalls.

Diphenylzinnbromid, $(C_6H_5)_2SnBr_2$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Oxid und wird als dicke, ölige Flüssigkeit erhalten, welche selbst nach tagelangem Stehen nicht erstarrt, was aber sofort erfolgt, wenn man einen Krystall des Chlorobromids hineinbringt, mit dem es demnach isomorph ist. Es ist demselben äusserst ähnlich und schmilzt bei 38⁰.

Jodwasserstoff wirkt ähnlich auf das Oxid ein; das Jodid konnte aber nicht isolirt werden, da es gleich weiter in Benzol und Zinntetrajodid zerlegt wird:

$$(C_6H_5)_2SnJ_2 + 2HJ = 2C_6H_6 + SnJ_4.$$

Diphenylzinndiäthyläther, $(C_6H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$, bildet sich, wenn man Natrium in eine Lösung des Chlorids in absoluten Alkohol einträgt. Er scheidet sich aus Alkohol in kleinen, sehr glänzenden, würfelförmigen Krystallen oder langen Prismen ab, welche unter Zersetzung bei 124⁰ schmelzen und von Wasser leicht in Alkohol und das Oxid zerlegt werden.

Triphenylzinnchlorid, $(C_6H_5)_3SnCl$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Diphenylzinnchlorid, sowie, wenn man letzeres im Ammoniakstrome auf 100⁰ bis 200⁰ erhitzt. Alkohol zieht dann Triphenylzinnchlorid und Zinntetrachlorid aus, während Diphenylzinnhydroxychlorid zurückbleibt. Letzteres entsteht wahrscheinlich aus der vorher gebildeten Verbindung $(C_6H_5)SnCl(NH_2)$;

die Reaction verläuft aber jedenfalls in zwei unabhängig von einander vor sich gehenden Processen:

$$3(C_6H_5)_2SnCl_2 = 2(C_6H_5)_3SnCl + SnCl_4$$
$$(C_6H_5)_2SnCl_2 + 2NH_3 = (C_6H_5)_2SnCl(NH_2) + NH_4Cl.$$

Am besten erhält man Triphenylzinnchlorid, wenn man Diphenylzinnchlorid in vier bis fünf Theilen Eisessig löst und für jedes Molecül des ersteren ein Molecül Natriumnitrit zufügt. Hierbei entsteht das Triphenylzinnchlorid in derselben Weise, wie oben, und zwar ist dieses die Hauptreaction. Nebenbei entsteht noch Nitrosobenzol [1]):

$$(C_6H_5)_2SnCl_2 + N_2O_3 = 2C_6H_5NO + SnOCl_2.$$

Triphenylzinnchlorid scheidet sich aus der ätherischen Lösung in grossen Krystallen ab, welche bei 106° schmelzen. Seine alkoholische Lösung giebt mit Ammoniak einen gallertartigen Niederschlag, welcher über Schwefelsäure getrocknet ein weisses, stark elektrisches Pulver bildet, das bei 117° bis 118° schmilzt und die Formel $2(C_6H_5)_3SnOH + 3H_2O$ oder $[(C_6H_5)_3Sn]_2O + 4H_2O$ hat. Es ist in heissem Wasser löslich und bildet beständige, krystallisirbare Salze.

Quecksilberderivate des Benzols.

(210) Quecksilberphenyl, $Hg(C_6H_5)_2$, wurde von Dreher und Otto durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzol dargestellt [2]). Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man Brombenzol mit dem gleichen Volumen zwischen 120° bis 140° siedendem, wasserfreiem Steinkohlentheeröl, ein Zehntel seines Gewichtes Essigäther und überschüssigem 2·7 procentigem Natriumamalgam [3]) einige Stunden am aufsteigenden Kühler kocht, siedend heiss filtrirt und das auskrystallisirte Product durch Umkrystallisiren aus Benzol und absolutem Alkohol reinigt.

Aus heiss gesättigter Benzollösung krystallisirt es in kleinen, glänzenden, asbestartigen, spröden Nadeln; aus verdünnter Lösung scheidet es sich in langen, weissen Prismen ab, welche bei 120° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt werden können. Es ist mit Wasserdampf etwas flüchtig und siedet weit über 300°, wobei es zum Theil in Quecksilber, Benzol, Diphenyl und Kohle zerfällt, in welche Producte es vollständig bei Glühhitze zerlegt wird.

Es ist geruchlos, vollständig unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Aether und sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Als Ladenburg mit diesem Körper arbeitete, irritirte derselbe seine Gesichtshaut, namentlich an den Augen in sehr störender Weise.

[1]) Aronheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 509. [2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 93. [3]) Ibid. 194, 148.

Er wurde so empfindlich dagegen, dass er den Aufenthalt in Räumen, wo damit gearbeitet wurde, nicht mehr ertragen konnte.

Leitet man Chlorwasserstoff darüber, so zerfällt es in Benzol und Quecksilberchlorid; ähnlich wirken wässerige concentrirte Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, mässig concentrirte Schwefelsäure u. s. w. Die Halogene zersetzen es, je nachdem man sie im Ueberschusse oder nicht anwendet, in Monochlorsubstitutionsproducte des Benzols und Salze des Quecksilbers oder des Phenylquecksilbers. Erhitzt man es mit Natrium, so erhält man Benzol und Natriumamalgam. Mit Schwefeltrioxid verbindet es sich zu Mercuribenzolsulfonat, $(C_6H_5SO_3)_2Hg$.

Phenylquecksilberhydroxid, C_6H_5HgOH, entsteht leicht durch Zersetzung der Haloïdsalze mit Alkalien; am besten aber stellt man es aus dem Chlorid mit Alkohol und feuchtem Silberoxid dar [1]). Es krystallisirt in kleinen, rhombischen Prismen, welche schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, sowie Alkohol und Benzol löslich sind. Es ist eine kräftige Base, deren wässerige Lösung stark alkalisch reagirt, Alaunerde aus ihren Salzen fällt, Ammoniumsalze zersetzt und Kohlendioxid aus der Luft anzieht.

Phenylquecksilberchlorid, C_6H_5HgCl, erhält man am besten, indem man gleiche Molecüle Quecksilberphenyl und Quecksilberchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre mit Weingeist auf 100° bis 110° erhitzt. Es krystallisirt in rhombischen Täfelchen, welche bei 250° schmelzen, beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren und nicht in Wasser und schwer in kaltem Weingeist löslich sind.

Phenylquecksilberbromid, C_6H_5HgBr, bildet sich neben Brombenzol, wenn man gleiche Molecüle Quecksilberphenyl und Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, zusammenbringt. Es krystallisirt aus einem heissen Gemisch von Alkohol und Benzol in atlasglänzenden, rhombischen Täfelchen, welche bei 275° bis 276° schmelzen [2]).

Phenylquecksilberjodid, C_6H_5HgJ, wird ähnlich wie das Bromid erhalten und bildet ebenfalls rhombische, bei 265° bis 266° schmelzende Täfelchen. Natriumamalgam zerlegt es in Quecksilber, Quecksilberphenyl und Natriumjodid.

Phenylquecksilbernitrat, $C_6H_5HgNO_3$, entsteht, wenn man das Chlorid mit Weingeist und Silbernitrat kocht. Es ist nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Weingeist und Benzol löslich und krystallisirt in schönen, rhombischen Tafeln mit Seide- oder Perlmutterglanz.

Phenylquecksilbercarbonat, $(C_6H_5Hg)_2CO_3$, wird aus dem Chlorid und Silbercarbonat erhalten und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, die wenig in kochendem Wasser, leichter in Alkohol löslich sind.

[1]) Otto, Journ. prakt. Chem. (2) **1**, 179. [2]) Ibid. **1**, 186.

Phenylquecksilbercyanid, C_6H_5HgCN, bildet sich beim Erhitzen von Quecksilberphenyl und Quecksilbercyanid mit Alkohol auf 120°. Es krystallisirt in langen, feinen, glänzenden, rhombischen Prismen, die bei 203° bis 204° schmelzen. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure auf 120°, so zerfällt es in Benzol, Ameisensäure, Salmiak und Quecksilberchlorid, während beim Erhitzen mit weingeistigem Kali sich Quecksilber, Benzol und Kaliumcyanat bilden:

$$C_6H_5HgCN + KOH = Hg + C_6H_6 + CNOK.$$

Phenylquecksilberformiat, $C_6H_5HgCHO_2$, entsteht, neben Benzol, wenn man Quecksilberphenyl mit concentrirter Ameisensäure erhitzt, und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, glasglänzenden Täfelchen, welche bei 171° schmelzen.

Phenylquecksilberacetat, $C_6H_5HgC_2H_3O_2$, wird in analoger Weise erhalten und krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, glasglänzenden, schief rhombischen Prismen, welche meistens strahlenförmig oder sternförmig gruppirt sind und bei 148° bis 149° schmelzen [1]). Es entsteht auch leicht, wenn man Phenylquecksilberjodid mit Silberacetat und Weingeist kocht oder Quecksilberacetat mit Quecksilberphenyl mit Alkohol auf 120° erhitzt (Otto).

Phenylquecksilbermyristat, $C_6H_5HgC_{14}H_{27}O_2$, bildet sich, wenn man gleiche Molecüle Quecksilberphenyl und Myristinsäure mit Alkohol auf 120° erhitzt. Es bilden sich fettig anzufühlende, rhombische Schüppchen.

[1]) Otto, Journ. prakt. Chem. [2] 1, 186.

Toluolgruppe.

Toluol oder Methylbenzol, $C_6H_5 . CH_3$.

(211) Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Pelletier und Walter in dem Oele aufgefunden, welches bei der Darstellung von Leuchtgas aus dem Harz von *Pinus maritima* als Nebenproduct gewonnen wurde. Sie nannten ihn Retinnaphta (*rétinnaphte*) und ermittelten seine richtige Zusammensetzung [1]). Bald darauf untersuchte Couerbe die Flüssigkeit, welche sich beim Comprimiren des Harzgases bildet, und isolirte daraus, neben anderen Kohlenwasserstoffen, sein *Heptacarbure quadrihydrique*, C_7H_4 ($C = 6$), das er, trotz einiger Verschiedenheiten, für identisch mit Retinnaphta hielt [2]). Deville fand darauf einen Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung, indem er das im Tolubalsam enthaltene Harz destillirte [3]). Er nannte ihn Benzoën (*Benzoène*), weil es charakteristisch für den Balsam [4]), aus dem er abstammt, ist, dass er Benzoësäure enthält und ferner, dass der Kohlenwasserstoff, wie schon Pelletier und Walter bemerkten, seiner Formel nach als Typus der Benzoëreihe betrachtet werden könne und endlich, weil dieser Name an den des Benzens oder Benzins (Benzol) erinnere, mit welchem er die grösste Analogie habe. Er glaubte jedoch, dass Benzoën nicht identisch, sondern isomer mit Retinnaphta sei, und ebenfalls als isomer mit dem ersteren hielten Glénard und Boudault das Dracyl, welches sie durch trockene Destillation des Drachenblutes (von *Calamus Draco*) erhalten hatten [5]).

Hofmann und Muspratt zeigten dann, dass es mit Benzoën identisch ist, für welchen, nicht glücklich gewählten Namen Berzelius den bald allgemein angenommenen Toluol vorschlug [6]).

Die nähere Untersuchung des Toluols ergab, dass es nicht nur seiner empirischen Formel, sondern auch allen seinen Eigenschaften nach, das nächst höhere Homologe des Benzols ist. Deville sowohl als Glénard und Boudault hatten schon durch Einwirkung von Salpetersäure Nitrotoluol, $C_7H_7NO_2$ (Nitrobenzoën, Nitrodracyl) erhalten und Hof-

[1]) Ann. Chim. Phys. **67**, 269; Pogg. Ann. **44**, 8. [2]) Ann. Chim. Phys. **69**, 184; Journ. prakt. Chem. **18**, 165. [3]) Ann. Chim. Phys. [3] **3**, 168; Journ. prakt. Chem. **25**, 336. [4]) Tolubalsam wird durch Einschnitte in die Rinde von *Myroxylon toluifera* gewonnen, wie schon der spanische Arzt Monardes in seiner „Historia de las cosas que se traen de nuestras Indias occidentales" erwähnt, welche zuerst vollständig 1574 in Sevilla erschien, und worin er ferner angiebt, dass der Balsam von den Indianern im Districte Tolu, in der Nähe von Cartagena gesammelt werde (Flückiger und Hanbury, Pharmacographia). [5]) Journ. prakt. Chem. **31**, 111; **33**, 466. [6]) Jahresber. **22**, 354.

mann und Muspratt verwandelten dieses durch Reduction in das dem Anilin sehr ähnliche Toluidin, $C_7H_7NH_2$ [1]).

Noad fand, dass, wenn man Cymol, $C_{10}H_{14}$, welches ein Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls (*Cuminum Cyminum*) ist, mit Salpetersäure oxydirt, sich die der Benzoësäure homologe Toluylsäure, $C_8H_8O_2$, bildet, welche, mit Aetzbaryt destillirt, in Kohlendioxid und Toluol zerfällt, was der Bildung des Benzols aus Benzoësäure vollständig entspricht [2]).

Die von den französischen Chemikern schon angedeutete Beziehung des Toluols zur Benzoëreihe wurde von Cannizzaro experimentell bewiesen, indem er fand, dass Benzylalkohol, C_7H_7O, welcher durch Oxydation in Benzoësäure übergeht, beim Erhitzen mit concentrirter, weingeistiger Kalilauge zugleich Oxydation und Reduction erleidet, wobei sich Benzoësäure und Toluol bilden [3]).

Die Constitution des Toluols stellten Fittig und Tollens fest; sie erhielten es synthetisch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Methyljodid und Brombenzol [4]), womit nicht nur bewiesen, dass es Methylbenzol ist, sondern auch der Weg gebahnt war, die höheren Homologen durch einfache Reactionen darzustellen und ihre Constitution zu erkennen.

Mansfield zeigte zuerst, dass das leichte Steinkohlentheeröl, neben Benzol, auch Toluol und höhere Homologe enthält (§. 484), was Ritthausen bestätigte [5]). Toluol kommt auch neben Xylol in den Destillationsproducten des Holzes vor. Cahours fand es im rohen französischen Holzessig [6]) und Völkel in dem Oel, welches bei der Destillation des Buchenholztheers zuerst übergeht [7]). Ferner findet es sich, neben Homologen, in verschiedenen Steinölen, wie in dem von Burmah (Rangoontar) [8]), sowie in der Flüssigkeit, welche man durch Comprimirung des Leuchtgases erhält, das durch Erhitzen von hochsiedendem Petroleum dargestellt und zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen benutzt wird [9]). Im Grossen gewinnt man es aus dem leichten Steinkohlentheeröl und verwendet es hauptsächlich in der Farbenindustrie.

Toluol ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche dem Benzol ähnlich riecht, bei 110·3° siedet und bei —20° noch nicht erstarrt. Oxydationsmittel führen es in Benzoësäure über. Mit Aluminiumchlorid bildet es die Verbindung $Al_2Cl_6 + 6\,C_7H_8$, eine ziemlich dicke, orangefarbige Flüssigkeit, welche von Wasser lebhaft unter Abscheidung von Toluol zersetzt wird. Mit Aluminiumbromid entsteht eine ähnliche Verbindung [10]).

Erhitzt man Toluol mit Aluminiumchlorid auf 200°, so wird ein Theil in Paradimethylbenzol, Paramethyläthylbenzol und Metamethyl-

1) Ann. Chem. Pharm. **54**, 9. 2) Ibid. **63**, 305. 3) Ibid. **90**, 252. 4) Ibid. **131**, 303. 5) Journ. prakt. Chem. **61**, 74. 6) Ann. Chem. Pharm. **76**, 286. 7) Ibid. **86**, 335. 8) Journ. prakt. Chem. **70**, 300. 9) Greville Williams, Chem. News **49**, 197. 10) Gustavson, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2152.

äthylbenzol verwandelt; ausserdem bilden sich noch hochsiedende Kohlenwasserstoffe, während Benzol unter diesen Bedingungen Toluol, Aethylbenzol und Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, liefert.

Um diese merkwürdigen Reactionen zu erklären, nehmen Friedel und Crafts an [1]), dass zunächst Folgendes stattfindet:

$$C_6H_6 + Al_2Cl_6 = C_6H_5Al_2Cl_5 + HCl.$$
$$2\,C_6H_5Al_2Cl_5 + 2\,HCl = C_{12}H_{10} + 2\,Al_2Cl_6 + 2\,H.$$

Der frei werdende Wasserstoff und die Salzsäure verwandeln einen Theil des Benzols in Methylchlorid und Aethylchlorid, die dann Toluol und Aethylbenzol bilden (§. 74):

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + CH_3Cl = C_6H_5.CH_3 + Al_2Cl_6.$$

Bei Anwendung von Toluol findet Aehnliches statt; zugleich aber entsteht wohl auch Methylchlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_3 + Al_2Cl_6 = C_6H_5Al_2Cl_5 + CH_3Cl.$$

Löst man einen Theil Chromoxychlorid in zehn Theilen Schwefelkohlenstoff und tropft die Lösung in ein Gemisch von einem Theil Toluol und zehn Theilen Schwefelkohlenstoff, so erhält man einen chocoladebraunen, krystallinischen Niederschlag von der empirischen Formel $C_7H_8 + 2\,CrO_2Cl_2$, welcher in Eisessig löslich ist, begierig Feuchtigkeit anzieht und von Wasser unter Bildung von Benzaldehyd und Chromichromat zersetzt wird und demnach aus Benzidendichlorchromsäure besteht:

$$C_6H_5.CH\begin{cases}OCrCl_2.OH\\OCrCl_2.OH\end{cases} + H_2O = C_6H_5.CHO + 4\,HCl + 2\,CrO_2.$$

Alkohol und Aether wirken ähnlich, wobei sich zugleich Aethylchlorid bildet. Erhitzt man die Verbindung auf 240° bis 250°, so entsteht ihr Chlorid $C_6H_5.CH(OCrOCl)_2$, das dunkler gefärbt und an feuchter Luft beständiger ist, sich aber gegen Wasser ähnlich wie die Säure verhält [2]).

Additionsproducte des Toluols.

(212) Dihydrotoluol, C_7H_{10}, entsteht beim Erhitzen von Toluol mit Phosphoniumjodid auf 350° und ist eine Flüssigkeit, welche bei 105° bis 108° siedet [3]).

Tetrahydrotoluol, C_7H_{12}, findet sich unter den Destillationsproducten des Fichtenharzes und Colophoniums, welche im Grossen gewonnen werden, und die man zur Darstellung von Schmiermitteln u. s. w. benutzt. Der unter 300° siedende Theil, welcher die kleinere Menge bildet, und Harzspiritus oder Harzessenz genannt wird, ist ein

[1]) Compt. rend. 100, 692. [2]) Étard, Ann. Chim. Phys. [5] 22, 223.
[3]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 271.

Gemisch von fetten Säuren, Aldehyden, Paraffinen, Olefinen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Additionsproducten [1]), worunter Tetrahydrotoluol, eine Flüssigkeit, die bei 103° bis 105° siedet und von Brom in das krystallinische Bromid $C_7H_6Br_6$ verwandelt wird. Mit Wasser vereinigt sich Tetrahydrotoluol zu dem Hydrat $C_7H_{12} + 2H_2O$, welches lange, weisse Krystalle bildet und nach Renard identisch ist mit Anderson's Colophonin, $C_7H_{14}O_2$, das derselbe erhielt, als er Harzessenz längere Zeit in Berührung mit Luft liess [2]), während nach Tichborne sich Colophoninhydrat, $C_{10}H_{22}O_3 + H_2O$, bildet, das beim Erhitzen Wasser abgiebt [3]).

Hexhydrotoluol, C_7H_{14}, bildet sich beim Erhitzen von Toluol mit einem grossen Ueberschusse von höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° [4]) und kommt im Steinöl von Baku [5]) und in der Harzessenz (Renard) vor. Es ist eine Flüssigkeit, welche ähnlich wie Petroleum riecht, bei 97° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 0·772 hat. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an und verbrennt es beim Erhitzen vollständig.

Chlorsubstitutionsproducte des Toluols.

(213) Durch Einwirkung von Chlor auf Toluol im Dunkeln erhielt Deville *Benzoène monochloré*, C_7H_7Cl, als eine dünne, bei 170° siedende Flüssigkeit [6]), während Cannizzaro fand, dass das einfach gechlorte Toluol, welches er durch wiederholte Destillation von Toluol im Chlorstrome erhielt und das bei 175° siedet, identisch mit Benzylchlorid ist, indem es sich leicht in Benzylalkohol verwandeln liess [7]). Dasselbe wurde auch dann durch Einleiten von Chlor in Toluol erhalten. Manchmal aber bildete sich anstatt Benzylchlorid eine isomere Verbindung, welche sich gegen Reagentien so beständig erwies wie Chlorbenzol.

Den Schlüssel zu diesem Räthsel fanden Beilstein und Geitner [8]), indem sie die wichtige Beobachtung machten, dass Chlor auf Toluol verschieden einwirkt, je nachdem man es in der Hitze oder in der Kälte damit behandelt. Nur im ersteren Falle bildet sich Benzylchlorid; arbeitet man aber in der Kälte, so entsteht das beständige Chlortoluol. Da aber bei der Einwirkung von Chlor viel Wärme frei wird, so kann, wenn man nicht gut abkühlt, das Toluol sich fast bis zum Sieden erhitzen, namentlich, wenn man im grösseren Maassstabe arbeitet, und dann entsteht natürlich Benzylchlorid, neben mehr oder weniger Chlortoluol. Von der Natur dieses Gemenges kann man sich leicht überzeugen,

[1]) Kelbe, Ann. Chem. Pharm. **210**, 10; Kelbe u. Bauer, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2559; Renard, Ann. Chim. Phys. [6] **1**, 223. [2]) Chem. News **20**, 76. [3]) Ibid. **20**, 38. [4]) Wreden und Znatowicz, Ann. Chem. Pharm. **187**, 161. [5]) Beilstein und Kurbatow, ibid. **13**, 1818; s. auch **14**, 1620. [6]) Ann. Chim. Phys. [3] **3**, 178. [7]) Ann. Chem. Pharm. **96**, 246; ibid. **141**, 198. [8]) Ibid. **139**, 331.

indem man es mit Chromsäure oxydirt, wobei Benzylchlorid in Benzoësäure und das Chlortoluol in Chlordracylsäure (Parachlorbenzoësäure) übergeht, welche sich durch ihre ausserordentlich verschiedene Löslichkeit in Wasser leicht trennen lassen.

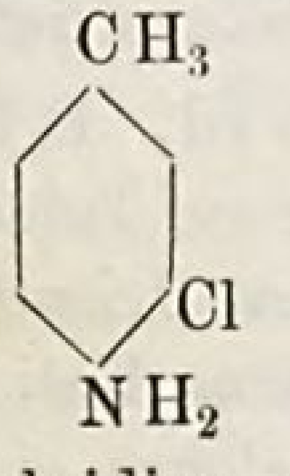
Beilstein und Geitner fanden weiter, dass man Chlortoluol, statt abzukühlen, viel einfacher erhält, wenn man im Toluol etwas Jod auflöst, wobei, weder in der Kälte noch beim Erhitzen, eine Spur von Benzylchlorid entsteht.

Wie schon früher erwähnt (§. 10), kann man so alle Wasserstoffatome der aromatischen Gruppe durch Chlor ersetzen, während bei Abwesenheit von Jod und in der Siedehitze nur Substution in Methyl stattfindet. Indem man so abwechselnd verfährt, lässt sich aber kein Octochlortoluol erhalten, sondern die Endproducte sind Pentachlorbenzidenchlorid, $C_6Cl_5.CHCl_2$, und Tetrachlorbenzalchlorid, $C_6HCl_4.CCl_3$. Versucht man dieselben durch Erhitzen mit Antimonpentachlorid weiter zu chloriren, so zerfallen sie unter Bildung von Hexchlorbenzol [1]).

Monochlortoluole, $C_6H_4Cl.CH_3$.

(214) Orthochlortoluol bildet sich in nur kleinen Mengen beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod; man erhält es aber leicht aus Orthotoluidin durch die Diazoreaction [2]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 157° siedet und bei der Oxydation mit Chromsäurelösung völlig verbrannt wird, während Kaliumpermanganat sie zu Orthochlorbenzoësäure oxydirt [3]).

Metachlortoluol entsteht nicht bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol; man hat es aus Metatoluidin erhalten, sowie auch aus Paratoluidin, indem man sie in Acetoluid, $C_6H_4(CH_3)NH(C_2H_3O)$, überführte, dieses chlorirte, aus dem Producte durch Erhitzen mit Kalilauge Monochlorparatoluidin darstellte, welches man in die Diazoverbindung verwandelte, die dann mit absolutem Alkohol zersetzt wurde [4]). Das Chlorparatoluidin hat folglich die Constitution:



Beim Chloriren des Paratoluidins nähert sich demnach das Chlor der basischen Gruppe soviel als möglich, wie das auch in vielen anderen Fällen stattfindet.

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 150, 286. [2]) Ibid. 156, 79; Gascorowski und Wayss, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1939. [3]) Emmerling, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 880. [4]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 199.

Metachlortoluol ist eine Flüssigkeit, welche bei 156° siedet und durch Oxydation in Metachlorbenzoësäure übergeht.

Parachlortoluol ist das Hauptproduct der Einwirkung von Chlor auf Toluol in Gegenwart von Jod [1]). Statt des letzteren wendet man besser Molybdänpentachlorid an und erwärmt, während man Chlor durchleitet, auf dem Wasserbade [2]). Das so erhaltene Product erstarrt beim starken Abkühlen nicht, weil es Beimengungen enthält, wie die Orthoverbindung u. s w. Stellt man Parachlortoluol aber aus Paratoluidin dar, so erhält man es rein; es siedet bei 160·5° und erstarrt bei 0° zu einer blätterigen Masse, welche bei 6·5° schmilzt [3]). Bei der Oxydation liefert es Parachlorbenzoësäure.

Dichlortoluole, $C_6H_3Cl_2.CH_3$.

(215) Wenn man Toluol in Gegenwart von Jod oder Molybdänchlorid mit genügend Chlor behandelt und das Product durch fractionirte Destillation reinigt, so erhält man eine bei 196° siedende Flüssigkeit [4]), welche aber trotz des constanten Siedepunktes keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von drei Dichlortoluolen ist. Leitet man nämlich Chlor in den Dampf der siedenden Flüssigkeit, so lange noch Einwirkung stattfindet, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt und es bilden sich die entsprechenden Dichlorbenzenyltrichloride, welche beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in drei Dichlorbenzoësäuren übergehen:

$$C_6H_3Cl_2.CCl_3 + 2H_2O = C_6H_3Cl_2.CO_2H + 3HCl.$$

Die Bildung von drei Dichlortoluolen ist leicht verständlich; das zuerst gebildete Monochlortoluol besteht der Hauptmenge nach aus der Paraverbindung, welche zwei isomere Dichlortoluole liefern kann, während das dritte aus dem in kleinerer Menge vorhandenen Orthochlortoluol entstanden sein muss.

Die Hauptmenge des Gemisches scheint das asymmetrische Dichlortoluol, ($CH_3 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4$), zu sein, das bei der Oxydation die entsprechende Dichlorbenzoësäure liefert.

Dichlortoluolhexchlorid, $C_6H_3Cl_2(CH_3)Cl_6$, entsteht durch anhaltende Einwirkung von Chlor auf Toluol in der Kälte und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen Prismen, welche bei 150° schmelzen. Erhitzt man es mit alkoholischem Kali auf 110°, so entsteht Tetrachlortoluol, $C_6HCl_4.CH_3$, welches eine bei 280° bis 290° siedende Flüssigkeit ist [5]).

[1]) Beilstein und Geitner, loc. cit. [2]) Aronheim u. Dietrich, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1402. [3]) Hübner u. Majert, ibid. **6**, 794. [4]) Beilstein und Geitner, Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **150**, 313; Schultz, ibid. **187**, 263; Aronheim und Dietrich. [5]) Pieper, Ann. Chem. Pharm. **142**, 304.

Durch weitere directe Einwirkung von Chlor, welche man zuletzt durch Antimonchlorid unterstützen muss, hat man folgende Substitutionsproducte erhalten:

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
α-Trichlortoluol [1] .	$C_6H_2Cl_3.CH_3$ (2:4:5)	82⁰	230⁰
β-Trichlortoluol [2] .	$C_6H_2Cl_3.CH_3$ (2:3:4)	41⁰	232⁰
Tetrachlortoluol [3] .	$C_6H\,Cl_4.CH_3$	96⁰	276·5⁰
Pentachlortoluol [4] .	$C_6Cl_5.CH_3$	218⁰	301⁰

Bromsubstitutionsproducte des Toluols.

(216) Von diesen sind alle der Theorie nach möglichen bekannt.

Monobromtoluole, $C_6H_4Br.CH_3$.

Orthobromtoluol bildet sich, neben einer grösseren Menge von Parabromtoluol, durch Bromiren von Toluol in der Kälte. Das letztere, welches auskrystallisirt, entfernt man durch Pressen, bringt die Flüssigkeit in eine Kältemischung, wobei sich noch mehr ausscheidet, löst das flüssig gebliebene in Alkohol und destillirt, wobei sich mit dem Dampfe das noch vorhandene Parabromtoluol verflüchtigt [5]. Man kann letzteres auch durch Natrium entfernen, welches in der Kälte nicht auf die Orthoverbindung einwirkt [6]. Zu diesem Zwecke löst man die Flüssigkeit in Benzol und lässt mit Natrium acht Tage lang stehen, destillirt dann und behandelt den zwischen 170⁰ bis 190⁰ siedenden Theil noch drei- bis viermal in gleicher Weise [7].

Orthobromtoluol ist auch aus Orthotoluidin durch die Diazoreaction erhalten worden [8]. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 182⁰ bis 183⁰ siedet, durch Oxydation mit Chromsäure verbrannt, aber von verdünnter Salpetersäure zu Orthobrombenzoësäure oxydirt wird.

Metabromtoluol ist aus Metatoluidin sowie Bromparatoluidin erhalten worden (Wroblevsky [9]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 184·3⁰ siedet (Körner) und bei — 20⁰ nicht erstarrt.

Parabromtoluol. Die Trennung desselben vom Orthobromtoluol ist schon oben angegeben worden. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man das rectificirte Gemisch mit dem halben Volum rauchender Schwefel-

[1] Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **139**, 326; Schultz; Aronheim und Dietrich; Seelig, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 420. [2] Seelig. [3] Limpricht; Beilstein u. Kuhlberg. [4] Beilstein u. Kuhlberg. [5] Hübner u. Jannasch, Ann. Chem. Pharm. **170**, 117. [6] Luginin, Bull. soc. chim. **4**, 514. [7] Reymann, ibid. **26**, 533. [8] Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 171. [9] S. auch Grete, ibid. **177**, 231.

säure schüttelt, wobei nach einiger Zeit sich Parabromtoluol als Krystallmasse auf der Säure abscheidet[1]). Aus der alkoholischen Lösung erhält man es in rhombischen Krystallen, welche bei 28·5° schmelzen. Es siedet bei 182·5°[2]) und findet sich, einem Hunde eingegeben, im Harne als Parabromhippursäure und Parabrombenzoësäure wieder.

Uebergiesst man es mit Chromoxychlorid, so entsteht Brombenzidendichlorchromsäurechlorid, $C_6H_4Br.CH(OCrOCl)_2$, als brauner Niederschlag, welcher von Wasser unter Bildung von Parabrombenzaldehyd zersetzt wird (Étard).

Dibromtoluole, $C_6H_3Br_2.CH_3$.

(217) Dieselben hat man aus den entsprechenden Bromtoluidinen durch Austausch von Amid gegen Brom, und aus den Dibromtoluidinen, indem man Amid durch Wasserstoff ersetzte, dargestellt[3]). Das erste in der folgenden Liste entsteht auch durch directes Bromiren des Toluols, welches rascher bei Gegenwart von Jod und im Sonnenlichte erfolgt[4]).

CH_3	: Br	: Br		Schmelzpunkt	Siedepunkt
1	3	4	flüssig; erstarrt nicht bei —20°	—	240°
1	2	6	" " " " "	—	246°
1	2	5	" " " " "	—	236°
1	2	4	" " " " "	—	—
1	2	3	fest	28°	—
1	3	5	lange Nadeln	39°	246°

Mit Salpetersäure behandelt liefern sie alle der Theorie nach möglichen Mononitroverbindungen, welche meistens in Nadeln krystallisiren.

Tribromtoluole.

Dieselben wurden in ähnlicher Weise, wie die vorhergehenden, erhalten[5]).

CH_3	: Br	: Br	: Br		Schmelzpunkt	Siedepunkt
1	3	4	5	Krystalle	88° bis 89°	—
1	2	3	4	Krystalle	46°	—
1	2	4	6	lange Nadeln	66°	290°
1	2	3	5	flache Nadeln	52·5°	—
1	2	4	5	lange Nadeln	112°	—
1	2	5	6	flache Nadeln	58° bis 59°	—

[1]) Hübner und Wallach, Ann. Chem. Pharm. **154**, 293. [2]) Hübner und Post, ibid. **169**, 6. [3]) Wroblevsky, ibid. **168**, 161; Neville und Winther, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 962; **14**, 417. [4]) Jannasch, Ann. Chem. Pharm. **176**, 286. [5]) Wroblevsky; Neville u. Winther, loc. cit.

Tetrabromtoluole[1]).

CH_3 : Br : Br : Br : Br		Schmelzpunkt	Siedepunkt
1 2 3 4 5	dünne Nadeln	111° bis 111·5°	—
1 2 3 5 6	feine Nadeln	116° bis 117°	—
1 2 3 4 6	Krystalle	105° bis 108°	—

Pentabromtoluol, $C_6Br_5 . CH_3$, bildet sich, wenn man Toluol zu chlorfreiem, mit etwas Aluminiumbromid versetztem Brom tropft (Gustavson), sowie wenn man das Amid des Tetrabromtoluidins gegen Brom austauscht (Neville und Winther). Es krystallisirt aus Benzol in langen Nadeln, welche bei 282° bis 283° schmelzen.

Wenn man Tuluol mit überschüssigem, jodhaltigem Brom, zuletzt auf 350° bis 400° erhitzt, so bilden sich Hexbrombenzol und Tetrabrommethan, welches letztere aber zum grösseren Theile in das erstere übergeht[2]).

Jodsubstitutionsproducte des Toluols.

Von diesen kennt man nur die aus den Toluidinen erhaltenen Monojodtoluole, $C_6H_4J . CH_3$ [3]).

	Siedepunkt	Schmelzpunkt
Orthojodtoluol, flüssig . .	204°	—
Metajodtoluol, „ . . .	204°	—
Parajodtoluol, Blättchen . .	211·5°	35°

Fluorsubstitutionsproducte des Toluols.

Fluortoluol, $C_6H_4F . CH_3$, entsteht, wenn man die aus Paramidotoluolsulfonsäure erhaltene Diazoverbindung mit starker Flusssäure zersetzt. Es ist eine nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, welche bei 114° siedet[4]).

Nitrosubstitutionsproducte des Toluols.

Mononitrotoluole, $C_6H_4(NO_2)CH_3$.

(218) Durch Auflösen von Toluol in rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser erhielt Deville das Nitrotoluol (*Protonitro-Benzoène*)

[1]) Wroblevsky; Neville u. Winther, loc. cit. [2]) Gessner, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1508. [3]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **158**, 347; Körner, Zeitschr. Chem. **1868**, 327. [4]) Paterno und Oliveri, Gaz. chim. ital. **13**, 533.

als eine farblose, bei 225⁰ siedende Flüssigkeit, von bittermandelähnlichem Geruche und sehr süssem, etwas stechendem Geschmacke. Diese Verbindung wurde dann wiederholt von verschiedenen Chemikern dargestellt, welche Deville's Angaben bestätigten.

Um so auffallender war die Beobachtung Jaworsky's, dass, wenn man Nitrotoluol in rauchender Salpetersäure auflöst und Wasser zusetzt, ein Niederschlag entsteht, welcher aus einer heissen, alkoholischen Lösung sich in glänzenden Krystallen ausscheidet, die genau die Zusammensetzung des Nitrotoluols haben, bei 54⁰ schmelzen und ohne Zersetzung bei 238⁰ sieden. Denselben Körper erhielt er, als er die Destillation des flüssigen Nitrotoluols bis 240⁰ fortsetzte; der Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte, war identisch mit dem wie oben erhaltenen Product. Er schloss hieraus, dass das reine Nitrotoluol ein fester Körper sei, dem aber für gewöhnlich durch flüssige Beimengungen die Fähigkeit zu krystallisiren benommen sei und durch die auch sein Siedepunkt herabgedrückt werde [1]).

Diese Beobachtungen wurden von anderen Chemikern bestätigt und blieben der Industrie nicht unbekannt; in Paris war 1867 schön krystallisirtes Nitrotoluol in grösserer Menge ausgestellt. Alexejew fand Jaworsky's Ansicht um so mehr begründet, als er aus dem festen Nitrotoluol dasselbe Azotoluol erhielt, wie aus dem flüssigen [2]). Ferner fand er, dass die feste Verbindung durch Reduction ein festes Toluidin liefert [3]), was bei Anwendung des flüssigen Nitrotoluols nicht der Fall war.

Kekulé, welcher diesen Gegenstand ebenfalls untersuchte, beobachtete dasselbe und fand ferner, dass das feste Nitrotoluol leichter zu Paranitrobenzoësäure oxydirt wird und eine bessere Ausbeute liefert als das flüssige, dessen niedriger siedender Antheil ein flüssiges Toluidin gab, welches Anilin enthielt, wonach er es für sehr wahrscheinlich hielt, dass der bisher als Nitrotoluol angesehene Körper ein Gemisch von Nitrobenzol und Nitrotoluol sei [4]).

Rosenstiehl aber machte die Entdeckung, dass das gewöhnliche flüssige Toluidin ein Gemisch des festen mit dem isomeren Pseudotoluidin ist [5]) und folglich beim Nitriren des Toluols zwei Nitrotoluole entstehen [6]). Es lag nun die Möglichkeit vor, dass das Toluol selbst ein Gemisch von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen ist, weshalb er das Verhalten von Toluol verschiedenen Ursprunges gegen Salpetersäure untersuchte. Er nahm solches, welches vorher der Glühhitze ausgesetzt war, und solches, welches er durch Zersetzung von Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$, bei Rothgluth erhalten hatte. Ferner untersuchte er synthetisch dargestelltes Toluol und das aus Tolubalsam erhaltene. In allen Fällen erhielt er die zwei Toluidine. Endlich reducirte Berthelot dieselben durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und erhielt ein und dasselbe Toluol [7]).

1) Zeitschr. Chem. 1865, 222. 2) Ibid. 1866, 269. 3) Bull. soc. chim. 7, 376. 4) Zeitschr. Chem. 1867, 225. 5) Ibid. 1868, 557. 6) Ibid. 1869, 190. 7) Ibid.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass der niedriger siedende Theil des gewöhnlichen Nitrotoluols die mit dem festen isomere Verbindung sei, welche das Pseudotoluidin liefert; merkwürdiger Weise stellte Rosenstiehl keine Versuche in dieser Richtung an. Dieses war für Beilstein und Kuhlberg vorbehalten, welche vorher schon aus Dinitrotoluol das flüssige β-Nitrotoluol erhalten hatten, indem sie durch Reduction mit Ammoniumsulfid das erstere in Nitrotoluidin, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)CH_3$, verwandelten und darin das Amid durch Wasserstoff ersetzten. Sie fanden dann, dass dieses Nitrotoluol, das sie dann Metanitrotoluol nannten und welches jetzt als die Orthoverbindung bekannt ist, den flüchtigeren, flüssigen Theil des rohen Nitrotoluols ausmacht, und man es durch fortgesetzte, sorgfältig fractionirte Destillation von festem Paranitrotoluol trennen kann[1]).

Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Toluol bildet sich, neben Orthonitrotoluol und Paranitrotoluol, auch eine geringe Menge von Metanitrotoluol[2]). Die Mengenverhältnisse, in welchen die zwei Hauptproducte entstehen, hängen von der Concentration der Salpetersäure und der Temperatur ab. Wendet man sehr concentrirte Säure an und kühlt nicht ab, so entsteht vorwiegend Paranitrotoluol, während bei Anwendung schwächerer Säure und guter Abkühlung sich mehr Orthonitrotoluol bildet.

Man gewinnt die Nitrotoluole im Grossen, indem man im Nitrobenzolapparate (§. 584) 10 Theile Toluol mit 11 Theilen Salpetersäure von 44^0 B. und 17 Theilen Schwefelsäure von 66^0 B. unter Umrühren zusammenbringt und dabei, je nach dem Producte, welches man zu erhalten wünscht, entweder den Apparat abkühlt oder warm hält. Das Rohproduct wird mit Wasser und Natronlösung gewaschen, durch Einleiten von Wasserdampf das nicht angegriffene Toluol entfernt und das Nitrotoluol mit gespanntem Wasserdampf übergetrieben. Man fractionirt dasselbe wiederholt; das über 230^0 Uebergehende erstarrt beim Erkalten grösstentheils und die durch Absaugen und Ausschleudern gereinigten Krystalle liefern bei der Destillation reines Paranitrotoluol, während der bei 222^0 bis 223^0 siedende Theil der Hauptsache nach aus Orthonitrotoluol besteht und die mittleren Fractionen etwas Metanitrotoluol enthalten.

Orthonitrotoluol erhält man rein, wenn in den isomeren Nitrotoluidinen, welche das Nitroxyl in der Orthostellung zum Methyl enthalten, das Amid durch Wasserstoff ersetzt wird, was am besten geschieht, indem man sie mit Alkohol, welcher mit Stickstofftrioxid gesättigt ist, erhitzt. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 223^0 siedet, bei — 20^0 nicht erstarrt und bei 23·5^0 das specifische Gewicht 1·163 hat.

Metanitrotoluol wird auf dieselbe Weise aus den entsprechenden Nitrotoluidinen erhalten. Es erstarrt in einer Kältemischung zu Kry-

1) Ann. Chem. Pharm. 155, 1. 2) Monnet, Reverdin u. Nölting, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 445.

stallen, welche bei + 16° schmelzen, siedet bei 230° bis 231° und hat bei 22° das specifische Gewicht 1·168 [1]).

Paranitrotoluol siedet bei 238° und scheidet sich beim langsamen Verdunsten seiner alkoholischen oder ätherischen Lösung in grossen, dicken, rhombischen Krystallen aus, welche bei 54° schmelzen.

Dinitrotoluole, $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$.

(219) Gewöhnliches Dinitrotoluol, ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$), wurde schon von Deville erhalten und bildet sich bei weiterer Nitrirung des Ortho- und Paranitrotoluols. Um es darzustellen, giesst man Toluol in rauchende Salpetersäure, ohne besonders abzukühlen, bis sich ölige Tropfen ausscheiden, worauf man erkalten lässt und allmälig einen gleichen Raumtheil Schwefelsäure zusetzt. Man kocht dann eine halbe Stunde lang, giesst in Schnee und krystallisirt den Niederschlag aus heissem Schwefelkohlenstoff um [2]). Es krystallisirt in langen, monoklinen Nadeln, welche bei 72° schmelzen, in kaltem Weingeist wenig und noch schwerer in kaltem Schwefelkohlenstoff löslich sind, sich aber leicht in siedendem Benzol lösen.

Dinitrotoluol wird im Grossen gewonnen; bei seiner Darstellung erhält man ein flüssiges Nebenproduct, welches man früher für ein isomeres Dinitrotoluol hielt [3]). Nach Claus und Becker ist es ein Gemisch von gewöhnlichem Dinitrotoluol, Orthodinitrotoluol und Orthomononitrotoluol [4]). Limpricht fand darin auch das Dinitrotoluol 1 : 2 : 5, welches er nicht isolirte, aber in das entsprechende Nitrotoluidin überführte [5]). Nölting und Witt, welche eine grössere Menge dieses Nebenproductes untersuchten, erhielten daraus durch Destillation in einem kräftigen Dampfstrome 40 Proc. Mononitrotoluole, wobei es sich zeigte, dass nur wenig der Orthoverbindung vorhanden war und das Gemenge aus fast gleichen Theilen Paranitrotoluol und Metanitrotoluol bestand. Das reichliche Vorkommen des letzteren hat nichts Auffälliges; dasselbe bildet sich beim Nitriren des Toluols nur in kleiner Menge; aber da es viel schwieriger weiter nitrirt wird als seine Isomeren, häuft es sich in dem Nebenproducte an, während die sehr leicht angreifbare Orthoverbindung fast verschwindet [6]).

Orthodinitrotoluol (1 : 2 : 6) erhält man am besten rein, indem man α-Trinitrotoluol in Dinitroparatoluidin verwandelt und in diesem das Amid durch Wasserstoff ersetzt. Es krystallisirt in prachtvoll goldglänzenden, breiten Nadeln, welche bei 60° bis 61° schmelzen [7]).

1) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **158**, 348. 2) Beilstein u. Kuhlberg, ibid. **156**, 13. 3) Rosenstiehl, Ann. Chim. Phys. [4] **27**, 407; Cunerth, Ann. Chem. Pharm. **172**, 222. 4) Claus u. Becker, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1596. 5) Ibid. **18**, 1400. 6) Ibid. **18**, 1336. 7) Städel und Becker, Liebig's Ann. **217**, 205; Städel, ibid. **225**, 384.

Symmetrisches Dinitrotoluol (1 : 3 : 5) gewinnt man aus dem Dinitroparatoluidin, welches bei 168° schmilzt und dem bei 208° schmelzenden Dinitroorthotoluidin, indem man es in concentrirter Salpetersäure aufschwemmt, und unter Abkühlen Stickstofftrioxid bis zur Sättigung einleitet, worauf man das Product in kleinen Antheilen in acht bis zehn Theile absoluten Alkohols einträgt, nach Beendigung der Stickstoffentwickelung abkühlt und mit Wasser das Dinitrotoluol abscheidet, welches man aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man es in kleinen Nadeln erhält, während es aus Ligroïn in kleinen Prismen krystallisirt, welche sich zu langen Ketten zusammenreihen. Es schmilzt bei 92° und bildet mit Benzol die Verbindung $C_7H_6(NO_2)_2 + C_6H_6$, welche in grossen Prismen krystallisirt, die an der Luft verwittern [1]).

γ-Dinitrotoluol erhielten Beilstein und Kuhlberg, indem sie Metanitrotoluol mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·54 längere Zeit zusammen schüttelten. Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in langen Nadeln, welche bei 60° schmelzen.

Trinitrotoluole, $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$.

(220) α-Trinitrotoluol (1 : 2 : 4 : 6) bildet sich bei tagelangem Erhitzen von Toluol [2]) oder gewöhnlichem Dinitrotoluol [3]) mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. Rascher erhält man es, wenn man Toluol in ein Gemisch von reiner Salpetersäure und reichlich Schwefeltrioxid haltender Schwefelsäure eintropft und auf dem Wasserbade erwärmt [4]). Es ist sehr wenig in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol löslich, aus dem es in grossen rhombischen Tafeln oder schönen, goldglänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 82° schmelzen. Erhitzt man es mit dem zehnfachen Gewicht rauchender Salpetersäure auf 180°, so geht es in das symmetrische Trinitrobenzol über [5]). Setzt man Anilin zu seiner alkoholischen Lösung, so erhält man die Verbindung $C_7H_5(NO_2)_3 + C_6H_7N$ in langen, glänzenden, rothen Nadeln, welche bei 83° bis 84° schmelzen [6]).

β-Trinitrotoluol. Durch Kochen von Metanitrotoluol mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhielten Beilstein und Kuhlberg ein Trinitrotoluol, dessen Einheitlichkeit sie aber selbst bezweifelten, indem sie sagen: „Wahrscheinlich war die kleine Menge unserer Substanz noch ein Gemenge.“ Hepp bewies dann, dass aus Metanitrotoluol wenigstens zwei Trinitrotoluole entstehen, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder mittelst Schwefelkohlenstoff trennen kann.

1) Städel, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 901; Liebig's Ann. **217**, 189; Hübner, ibid. **222**, 74; Neville und Winther, ibid. **16**, 2985. 2) Wilbrandt, Ann. Chem. Pharm. **128**, 178. 3) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 217. 4) H. Schmitt, Privatmittheilung. 5) Claus und Becker, ibid. **16**, 1596. 6) Hepp, Liebig's Ann. **215**, 344.

β-Trinitrotoluol, welches sich nur in kleiner Menge bildet, ist leicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol und reichlich in Aether und Aceton löslich. Aus letzterem krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in wasserhellen, asymmetrischen Prismen, welche bei 112° schmelzen; aus der weingeistigen Lösung scheidet es sich in blendendweissen Blättchen oder flachen Nadeln aus. Erhitzt man es mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht ein Dinitrotoluidin, welches bei 94° schmilzt; es wird auch leicht von Anilin und Natronlauge angegriffen.

γ-Trinitrotoluol ist in Schwefelkohlenstoff und kaltem Weingeist sehr schwer löslich und scheidet sich aus heissem Alkohol in gelblichweissen, harten, compacten Krystallen ab, während es aus Aceton in sechsseitigen Täfelchen krystallisirt, die bei 104° schmelzen.

Concentrirtes alkoholisches Ammoniak verwandelt es schon in der Kälte in ein bei 192° bis 193° schmelzendes Dinitrotoluidin.

Setzt man Anilin zu einer heissen, alkoholischen Lösung von γ-Trinitrotoluol, so verbindet es sich nicht damit, wie das symmetrische Trinitrotoluol, sondern es bildet sich γ-Dinitrotolylphenylamin, wahrscheinlich neben Diazoamidobenzol:

$$CH_3.C_6H_2(NO_2)_3 + 3\,C_6H_5.NH_2 =$$
$$CH_3.C_6H_2(NO_2)_2N(C_6H_5)H + C_6H_5N_2.NH.C_6H_5 + 2\,H_2O.$$

Dasselbe bildet orangefarbige Nadeln, welche bei 142° schmelzen.

Auch von Natronlauge wird das γ-Trinitrotoluol leicht angegriffen, weshalb es, wie auch das β-Trinitrotoluol, zwei Nitroxyle in benachbarter Stellung enthalten muss (§. 45).

Chlornitrotoluole, $C_6H_3Cl(NO_2)CH_3$.

(221) Parachlororthonitrotoluol (4 : 2) ist aus dem gewöhnlichen Dinitrotoluol erhalten worden. Es ist in kaltem Alkohol wenig löslich, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdampf und krystallisirt in Nadeln, welche bei 38° schmelzen. Von Chromsäurelösung wird es nicht angegriffen [1]).

Orthochlorparanitrotoluol (2:4) erhielt Wachendorff durch Erhitzen von Paranitrotoluol mit Antimonchlorid auf 100°. Es ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig, reichlich in Alkohol löslich und bildet lange, spiessige Krystalle, welche bei 64° bis 65° schmelzen. Kaliumpermanganat oxydirt es zu Chlornitrobenzoësäure [2]). Lellmann hat es in Orthochlortoluol und Orthochlorbenzoësäure übergeführt [3]).

1) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **158**, 336. 2) Ibid. **185**, 273. 3) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 534.

Metanitrotoluol konnte Wachendorff nicht chloriren. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf rohes, flüssiges Chlortoluol erhielt Wroblevsky zwei flüssige Nitrochlortoluole [1]); Engelbrecht dagegen, welcher krystallisirtes Parachlortoluol anwandte, will zwei feste erhalten haben, deren vollständige Trennung nicht gelang [2]).

Parachlormetatoluol (4 : 3) ist durch die Diazoreaction aus Metanitroparatoluidin gewonnen worden und mit einer von Wroblevsky's Verbindungen identisch. Es ist eine stark lichtbrechende, goldgelbe Flüssigkeit, welche bei 260° bis 261° siedet und beim starken Abkühlen zu gelben Nadeln erstarrt, die bei 7° schmelzen [3]).

Bromnitrotoluole, $C_6H_3Br(NO_2)CH_3$ [4]).

$Br:NO_2$		
2 : 5	Krystalle	76·3°
2 : 4	Nadeln	74° bis 75°
3 : 2	flüssig	—
3 : 5	Prismen [5])	86°
5 : 2	rhombische Krystalle [6]) .	55°
4 : 2	feine Nadeln [7])	45·5°
4 : 3	Krystalle	31° bis 32°

Toluolsulfonsäuren.

Toluolmonosulfonsäuren, $C_6H_4(CH_3)SO_3H$.

(222) Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluol erhielt Deville eine Monosulfonsäure (*Acide sulfobenzoënique*) in kleinen, an der Luft zerfliesslichen Krystallblättern, von der er einige Salze darstellte. Spätere Untersuchungen ergaben, dass sich dabei Toluolparasulfonsäure, neben weniger Toluolorthosulfonsäure, bildet [8]). Lässt man aber concentrirte Schwefelsäure in kochendes Toluol einlaufen, so entsteht nur die Parasäure [9]), während durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol sich die drei isomeren Sulfonsäuren, neben ihren Chloriden, bilden [10]):

[1]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 203. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 797. [3]) Gattermann und Kaiser, ibid. **18**, 2599. [4]) Neville u. Winther, ibid. **14**, 417. [5]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **192**, 203. [6]) Grete, ibid. **177**, 246. [7]) Beilstein und Kuhlberg, Hübner und Roos, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 799. [8]) Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. Chem. **1869**, 67. [9]) Chrustschow, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1167. [10]) Claësson u. Wallin, ibid. **12**, 1848; Claësson, ibid. **17**, Ref. 283.

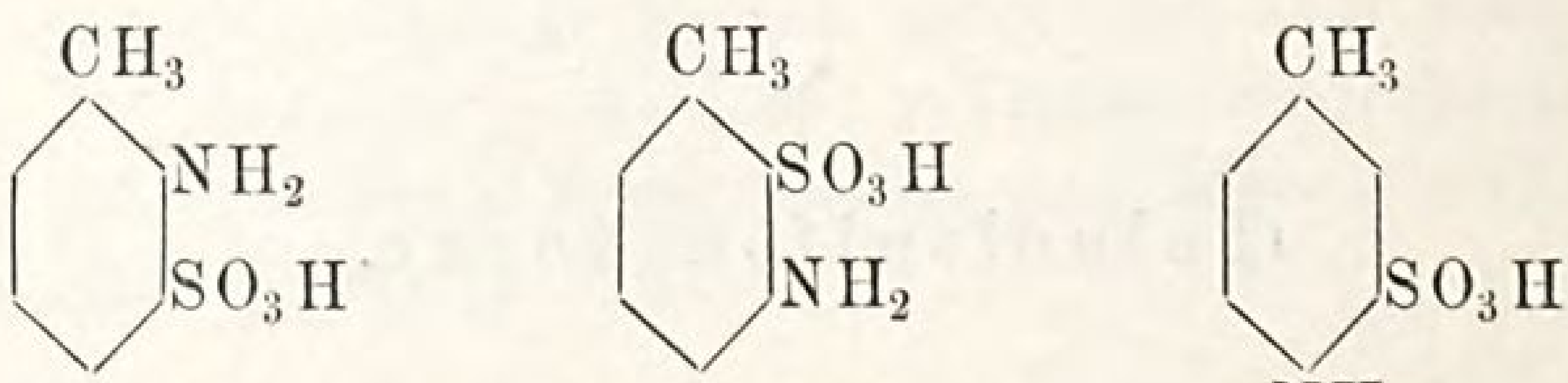
$$2\,C_6H_5.CH_3 + 3\,SO_2{<}^{Cl}_{OH}$$

$$= C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2.OH} + C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2Cl} + SO_2{<}^{OH}_{OH} + 2\,HCl.$$

Das Product wird in Eiswasser gegossen, wobei sich die Chloride als ölige Flüssigkeit ausscheiden. Nach einiger Zeit krystallisirt das Toluolparasulfonchlorid aus, das man entfernt. Durch wiederholtes Abkühlen der Flüssigkeit erhält man noch mehr davon. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus alkoholfreiem Aether und zersetzt es durch Kochen mit Wasser. Die flüssigen Chloride werden durch Ammoniak in die Amide verwandelt, welche man durch fractionirte Krystallisation trennt und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 140° bis 150° in die Säuren verwandelt. Beim Abdampfen der Lösung bleiben die Ammoniumsalze zurück, welche man in die Baryumsalze überführt, aus welchen man dann die freien Säuren oder andere Salze darstellen kann.

Die wässerige Lösung, welche man beim Abscheiden der Chloride erhält, verwandelt man zunächst in die Calciumsalze, stellt aus diesen die Kaliumsalze dar, welche man durch Phosphorpentachlorid in die Sulfonchloride überführt und diese, wie angegeben, von einander trennt.

Die Meta- und Orthosulfonsäure lassen sich auch aus den drei Toluidinen erhalten, welche durch rauchende Schwefelsäure in folgende Sulfonsäuren übergehen:



Indem man in diesen das Amid durch Wasserstoff ersetzt, erhält man die zwei Toluolsulfonsäuren, welche sich auch bilden, wenn man die Toluidine in Diazoverbindungen verwandelt und auf diese mit Schwefeldioxid einwirkt[1]):

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{N=NCl} + SO_2 + H_2O = C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2.OH} + HCl + N_2.$$

Toluolparasulfonsäure, $C_6H_4(CH_3)SO_3H + H_2O$, krystallisirt in zerfliesslichen, dicken Blättern oder flachen Prismen.

Toluolparasulfonchlorid, $C_6H_4(CH_3)SO_2Cl$, krystallisirt aus Aether in rhombischen Tafeln und wird von Wasser nur schwer zersetzt.

Toluolparasulfonamid, $C_6H_4(CH_3)SO_2NH_2$, bildet kleine Krystallblätter, welche schwer in Wasser und leichter in Alkohol löslich sind und bei 136° schmelzen. Löst man es in der erforderlichen Menge

[1]) Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1348.

Kalilauge und dampft ein, so entzieht Alkohol dem Rückstande die Verbindung $C_6H_4(CH_3)SO_2.NHK + H_2O$, welche in Nadeln krystallisirt [1]).

Toluolmetasulfonsäure, $C_6H_4(CH_3)SO_3H + H_2O$, bildet sehr zerfliessliche, dünne Krystallschuppen.

Toluolmetasulfonchlorid, $C_6H_4(CH_3)SO_2Cl$, ist eine ölige Flüssigkeit.

Toluolmetasulfonamid, $C_6H_4(CH_3)SO_2.NH_2$, krystallisirt in länglichen Blättern, welche bei 107° bis 108° schmelzen.

Toluolorthosulfonsäure, $C_6H_4(CH_3)SO_3H + 2H_2O$, bildet dünne, zerfliessliche Blätter; das Chlorid ist eine ölige Flüssigkeit und das Amid krystallisirt in tetragonalen Pyramiden oder Prismen, welche beinahe unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in Alkohol sind.

Die Salze der drei Sulfonsäuren krystallisiren meistens gut (Claësson und Wallin).

Toluoldisulfonsäuren, $C_6H_3(CH_3)(SO_3H)_2$.

(223) α-Toluoldisulfonsäure ($CH_3:SO_3H:SO_3H = 1:2:4$) ist eine dicke Flüssigkeit, welche weit über 100° ohne Zersetzung erhitzt werden kann, und die man durch Erhitzen von Toluol, sowie der Ortho- und Parasulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure erhält [2]), sowie, wenn man Toluoldampf in auf 240° erhitzte, concentrirte Schwefelsäure leitet [3]). Ihr Amid, $C_6H_3(CH_3)(SO_2.NH_2)_2$, ist ziemlich löslich in warmem Wasser und krystallisirt in Prismen, welche bei 185° bis 186° schmelzen.

Durch Erhitzen von Toluol mit einem Gemische von Schwefelsäure und Phosphorpentoxid erhielten Senhofer und Forber die γ-Toluoldisulfonsäure [4]), welche nach Claësson identisch mit der α-Säure ist [5]).

β-Toluoldisulfonsäure entsteht nach Hakansson in kleiner Menge neben der α-Säure und bildet sich auch, wenn man Toluolmetasulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Ihr Amid schmilzt bei 224° (Claësson).

γ-Toluoldisulfonsäure (1:3:5). Wenn man Orthotoluidin mit rauchender Schwefelsäure oder mit Chlorsulfonsäure erhitzt, so entsteht Toluidindisulfonsäure ($CH_3:NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:2:3:5$) welche eine krystallinische Diazoverbindung, $CH_3.C_6H_2(N_2SO_3)SO_3H$, liefert, die nach Neville und Winther beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter Druck in die Toluoldisulfonsäure übergeht [6]), während Limpricht

[1]) Hakansson, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 1084; Claësson und Berg, ibid. 13, 1170. [2]) Hakansson, ibid. 5, 1084; Claësson u. Berg, ibid. 13, 1170. [3]) Gnehm, ibid. 10, 542; siehe auch Fahlberg, ibid. 12, 1052. [4]) Ann. Chem. Pharm. 164, 226. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, Ref. 284. [6]) Ibid. 15, 2993.

und Hasse beobachteten, dass sich dabei Oxäthyltoluoldisulfonsäure, $CH_3 . C_6H_2(OC_2H_5)(SO_3H)_2$, bildet. Um erstere zu erhalten, führt man die Diazoverbindung in Jodtoluoldisulfonsäure über und erhitzt diese mit concentrirter Jodwasserstoffsäure.

γ-Toluoldisulfonsäure bildet ein Amid, das in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirt, welche erst über 240⁰ schmelzen [1].

Toluoltrisulfonsäuren, $C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_3$.

Von den sechs der Theorie nach möglichen Toluoltrisulfonsäuren ist bis jetzt nur eine bekannt, welche man erhält, indem man Kalium-α-toluoldisulfonat mit drei Molecülen Chlorsulfonsäure allmälig auf 240^0 erhitzt, bis sich das Product klar in Wasser löst. Man stellt dann zunächst das Baryumsalz und aus diesem das Kaliumsalz dar, welches man mit Phosphorpentachlorid in Toluoltrisulfonchlorid, $C_6H_2(CH_3)(SO_2Cl)_3$, verwandelt, das aus Chloroform in rhombischen Tafeln krystallisirt, welche bei 153^0 schmelzen. Durch Erhitzen mit Wasser auf 130^0 bis 140^0 erhält man die freie Säure, die mit sechs Molecülen Wasser in langen, feinen Nadeln krystallisirt [2].

Monohydroxytoluole und verwandte Körper.

Kresole, $C_6H_4<^{CH_3}_{OH}$.

(224) Städeler fand 1851 im Kuhharn, neben Phenylsäure, die sehr ähnliche Taurylsäure, welche nach ihm wahrscheinlich das nächst höhere Homologe ist [3]. Als später die Frage erörtert wurde, ob das von Reichenbach im Holztheer entdeckte Kreosot identisch mit Phenol sei oder nicht, stellte Fairlie unter Williamson's Leitung eine Untersuchung über das sogenannte Steinkohlentheerkreosot (§. 48) an und fand darin das dem Phenylhydrat homologe Kresylhydrat (*hydrate of cresyl*), C_7H_8O, welches er als eine stark lichtbrechende, dem Phenol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 203^0 siedet, beschreibt, und das er näher untersuchte [4]. Duclos entdeckte dieselbe Verbindung im Theer aus Fichtenholz [5]) und Marasse in dem aus Buchenholz [6].

Künstlich erhielt Griess das Kresol oder den Kresylalkohol durch Kochen von Diazotoluolnitrat mit Wasser [7] und Wurtz durch Schmelzen von Toluolsulfonsäure mit Aetzkali [8].

1) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2177. 2) Claësson, ibid. **14**, 307. 3) Ann. Chem. Pharm. **77**, 18. 4) Ibid. **92**, 319. 5) Ibid. **109**, 135. 6) Ibid. **152**, 64. 7) Jahresber. 1866, 458. 8) Ann. Chem. Pharm. **144**, 121.

Dass drei isomere Kresole existiren, wurde zuerst bestimmt von Engelhardt und Latschinow nachgewiesen. Durch Schmelzen von Toluolparasulfonsäure mit Aetzkali, sowie aus dem gewöhnlichen Toluidin vermittelst der Griess'schen Reaction erhielten sie reines Parakresol oder α-Kresol, wie sie es nannten. Durch dieselben Reactionen stellten sie aus der Orthosulfonsäure und Pseudotoluidin (Orthotoluidin) das β-Kresol dar, erhielten es aber nicht im reinen Zustande. Sie fanden ferner, dass Thymol, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$, beim Erhitzen mit Phosphorpentoxid in Propylen und γ-Kresol zerfällt [1]). Dieses Metakresol wurde dann in grösserer Menge von Oppenheim und Pfaff durch Erhitzen von Oxyuvitinsäure, $C_6H_2(CH_3)OH(CO_2H)_2$, mit Kalk erhalten [2]).

Orthokresol erhielt Kekulé im reinen Zustande durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthotoluidin und durch Erhitzen des mit Thymol isomeren Carvacrols (Cymophenol) mit Phosphorpentoxid [3]).

Die Constitution der drei Kresole wurde sicher von Barth festgestellt, welcher zeigte, dass beim Schmelzen mit Aetzkali das Orthokresol zu Salicylsäure, das Metakresol zu Oxybenzoësäure und das Parakresol zu Paraoxybenzoësäure (§. 32) oxydirt wird [4]).

Weitere Untersuchungen ergaben, dass das im Steinkohlentheer enthaltene Kresol ein Gemisch der drei Isomeren ist [5]). Man gewinnt dasselbe aus den bei der Krystallisation des Phenols erhaltenen, öligen Mutterlaugen, indem man sie in Natronlauge löst und Dampf durchleitet, um Naphtalin zu entfernen, worauf man die Lösung fractionirt, mit Salzsäure fällt, wobei sich zuerst Kresol ausscheidet, während Phenol als stärkere Säure in Lösung bleibt [6]). Man kann auch mit Salzsäure übersättigen und das Gemisch mit soviel Barytwasser schütteln, dass alles Phenol in Lösung geht [7]). Das erhaltene Kresol wird dann weiter durch Destillation gereinigt, bis es bei 198^0 bis 203^0 siedet. Aus demselben hat man Derivate der drei Kresole dargestellt; aber von diesen selbst kann man nur die Paraverbindung rein abscheiden, indem man das Gemisch mit Benzoylchlorid behandelt, wobei sich das bei 78^0 schmelzende Parakresylbenzoat bildet, welches man von den flüssigen Estern der zwei anderen Kresole durch Abpressen trennt, durch Umkrystallisiren reinigt und mit Natronlauge zersetzt (Engelhardt und Latschinow).

Wie Baumann gezeigt hat, findet sich das aus dem Harn der Pflanzenfresser erhaltene Kresol (Taurylsäure) darin als Kaliumsalz der Parakresylschwefelsäure [8]). Dieselbe kommt auch im menschlichen Harn bei *Scarlatina*, *Erysipelas* u. s. w. vor [9]). Pferdeharn enthält ausserdem etwas

1) Zeitschr. Chem. 1869, 618. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 884. 3) Ibid. **7**, 1006. 4) Ann. Chem. Pharm. **154**, 356. 5) Schotten und Tiemann, ibid. **11**, 783. 6) Müller, Zeitschr. Chem. 1865, 271. 7) Ihle, Journ. prakt. Chem. [2] **14**, 442. 8) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1389, 1716. 9) Brieger, Hoppe-Seyler's Zeitschr. **4**, 204.

Orthokresylschwefelsäure [1]). Parakresol und Orthokresol entstehen auch bei der Fäulniss von Pferdelebern mit Flussschlamm [2]).

(225) Orthokresol erhält man am besten, indem man zu einer Lösung von 15 Theilen Orthotoluidin und 15 Theilen Schwefelsäure in 500 Theilen Wasser 12 Theile reines Kaliumnitrit setzt, die Flüssigkeit durch Einleiten von Dampf erhitzt und das gebildete Kresol im Dampfstrome abdestillirt [3]). Es bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 30° und siedet bei 188°. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt; mit Aetzkali geschmolzen wird es zu Salicylsäure oxydirt. Wird es einem Hunde eingegeben, so erscheint es im Harne als Orthokresylschwefelsäure und Oxykresylschwefelsäure (Hydrotoluchinonschwefelsäure). Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure liefert es Di- und Trichlortoluchinon [4]).

Orthokresyloxid, $(CH_3 . C_6H_4)_2O$. Setzt man einige Körnchen Jod und dann Aluminium zu siedendem Orthokresol, so entwickelt sich Wasserstoff, und es bildet sich Aluminiumorthokresylat, $(CH_3 . C_6H_4O)_6Al_2$, welches beim Erkalten zu einer schwarzen, glasigen Masse erstarrt. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert es, neben anderen Producten, Orthokresol und Orthokresyloxid, welches eine farblose Flüssigkeit ist, die nach Geranium riecht und bei 272° bis 278° siedet [5]).

Dichlororthokresol, $C_6H_2Cl_2(CH_3)OH$, erhält man durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Orthokresol; es krystallisirt aus Weingeist in seideglänzenden Nadeln, welche bei 55° schmelzen, und liefert bei der Oxydation, unter theilweiser Verbrennung, Trichlortoluchinon [6]).

Bromorthokresol, $C_6H_3Br(CH_3)OH$, ist aus Bromorthotoluidin erhalten worden und krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden Nadeln, welche bei 88·5° schmelzen [7]).

α-Nitroorthokresol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)OH$ (1 : 3 : 2), entsteht, wenn man eine Lösung von zwei Theilen Orthokresol in zwei Theilen Eisessig in ein kaltes Gemisch von drei Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·4 und sechs Theilen Eisessig eintropfen lässt. Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, gelben Prismen, welche bei 69·5° schmelzen. Sein Kaliumsalz krystallisirt in granatrothen, rhombischen Tafeln.

Wenn man das daraus gewonnene salzsaure Amidokresol mit Natriumformiat destillirt, so entsteht eine Methenylverbindung, was charakteristisch ist für die Amidophenole, in welchen Amid und Hydroxyl sich zu einander in der Orthostellung befinden [8]).

[1]) Preusse, Hoppe-Seyler's Zeitschr. 2, 355; Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1911. [2]) Baumann und Brieger, Hoppe-Seyler's Zeitschr. 3, 149 und 252. [3]) Schotten und Tiemann, loc. cit. [4]) Southworth, Ann. Chem. Pharm. 168, 273. [5]) Gladstone u. Tribe, Journ. chem. Soc. 1886, 1, 25. [6]) Claus und Riemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1598. [7]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 165. [8]) Ladenburg, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1524; 10, 1124.

Methenylamidorthokresol bildet sich nach folgender Gleichung:

$$CH_3.C_6H_3\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases} + CHO.OH = CH_3.C_6H_3\begin{cases}N\\O\end{cases}CH + 2H_2O.$$

Es ist eine krystallinische Masse, welche bei 38° bis 39° schmilzt, bei 200° siedet und den eigenthümlichen, dem Acetamid ähnlichen Geruch dieser Anhydrobasen hat.

Neben dem festen Nitrokresol bildet sich noch ein flüssiges, welches bei 226° bis 230° siedet[1]).

β-Nitroorthokresol (1 : 5 : 2) erhält man aus dem entsprechenden Nitroorthotoluidin vermittelst der Diazoreaction, oder wenn man es mit starker Natronlauge erhitzt. Es krystallisirt in feinen, hellgelben Nadeln und schmilzt bei 95°[2]). Durch Reduction liefert es β-Amidoorthokresol, dessen Hydrochlorat leicht krystallisirt.

γ-Nitroorthokresol (1 : 4 : 2) entsteht neben der α-Verbindung, wenn man Orthokresol bei möglichst niedriger Temperatur nitrirt. Bei der Destillation mit Wasserdampf bleibt es zurück. Es ist sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Benzol löslich, krystallisirt in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln oder kleinen sechsseitigen Täfelchen und ist demnach dimorph, wie Paranitrophenol. Es schmilzt bei 82° bis 85° und bildet ein Kaliumsalz, welches in messinggelben Blättchen krystallisirt. Durch Reduction geht es in γ-Amidoorthokresol über, das in silberglänzenden Blättchen krystallisirt, welche bei 175° schmelzen. Saure Oxydationsmittel führen es in Toluchinon über. Das oben erwähnte flüssige Nitrokresol konnte Hirsch nicht erhalten[3]).

Dinitroorthokresol, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2OH$ (1 : 3 : 5 : 2), wurde zuerst aus Orthotoluidin, Nitroorthotoluidin ($NH_2 : NO_2 = 2 : 5$) und Orthotoluidinsulfonsäure ($NH_2 : SO_3H = 2 : 3$) erhalten, indem man sie in Diazoverbindungen überführte und dieselben mit verdünnter Salpetersäure erwärmte[4]). Es entsteht auch bei weiterer Nitrirung des α- und γ-Orthonitrokresols (Hirsch) und des Orthokresyläthers[5]). Es krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Prismen und aus Ligroïn in breiten, goldgelben Nadeln mit blauem Flächenschimmer, welche bei 86° schmelzen.

Durch Reduction seines Aethyläthers erhält man den Diamidoäther, welcher mit Diazobenzol ein Chrysoïdin (§. 175) bildet, als weiteren Beweis, dass die Nitroxyle des Dinitrokresols die Metastellung einnehmen.

(226) Metakresol. Um dasselbe darzustellen, werden je 100 g Thymol mit 35 g Phosphorpentoxid 10 bis 12 Stunden lang erhitzt und das entweichende Propylen in Brom geleitet, um dessen Bromid als Nebenproduct zu gewinnen. Die syrupdicke Masse wird in 115 bis 120 g geschmol-

[1]) Hofmann u. Miller, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 467. [2]) Neville u. Winther, ibid. 15, 2978. [3]) Hirsch, ibid. 18, 1511. [4]) Neville und Winther, ibid. 13, 1496; Nölting u. Salis, ibid. 14, 987. [5]) Städel, Ann. Chem. Pharm. 217, 158.

zenes Aetzkali eingetragen, und die Mischung unter Umrühren fünf bis zehn Minuten im Schmelzen erhalten. Man löst dann in Wasser und schüttelt mit Aether aus, um Kresylphosphat und andere Beimischungen zu entfernen, worauf man den Rückstand mit Salzsäure zersetzt, das Metakresol in Aether aufnimmt, diesen abdestillirt und das Kresol durch Destillation in einem Strome von Kohlendioxid reinigt (Schotten und Tiemann).

Es ist eine dem Phenol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 201° siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt; wirft man aber ein Kryställchen von Phenol in die abgekühlte Flüssigkeit, so erstarrt sie sofort zu Krystallen, welche denen des Phenols gleichen und bei 3° bis 4° schmelzen [1]). Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett bis blau gefärbt; durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat wird es in Dichlortoluchinon verwandelt (Southworth).

Metakresyloxid, $(CH_3 . C_6H_4)_2O$, bildet sich, neben Propylen und anderen Producten, bei der trocknen Destillation von Aluminiumthymolat, $[C_3H_7(CH_3)C_6H_3O]_6Al_2$, und ist eine bei 284° bis 288° siedende Flüssigkeit [2]).

Brommetakresol, $C_6H_2Br(CH_3)OH$ (1 : 3 : 5), ist aus dem entsprechenden Bromtoluidin erhalten worden und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, welche bei 56° bis 57° schmelzen [3]).

Nitrometakresol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)OH$ (1 : 3 : 5), erhält man aus dem symmetrischen Dinitrotoluol; es krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben, glänzenden Prismen, welche ein Molecül Krystallwasser enthalten. Aus Benzol erhält man es in wasserfreien Krystallen, welche bei 90° bis 91° schmelzen. Durch Reduction liefert es Amidometakresol, dessen Hydrochlorat leicht löslich ist [4]).

Trinitrometakresol, $C_6H(NO_2)_3(CH_3)OH$, $(NO_2 : NO_2 : NO_2 = 2 : 4 : 6)$, wurde schon von Duclos aus rohem Kresol erhalten; Nölting und Salis stellten es aus Metakresol dar, welches leicht in die Trinitroverbindung übergeht, während seine Isomeren als Endproducte nur Dinitrokresole bilden. Um es darzustellen, löst man Theerkresol in drei Theilen concentrirter Schwefelsäure und lässt in der Wärme stehen, bis auf Zusatz von Wasser sich kein Kresol mehr abscheidet. Zu der wässerigen Lösung setzt man allmälig rohe Salpetersäure, verdampft, kocht den Rückstand mit wenig Wasser aus, um Pikrinsäure und Oxalsäure zu entfernen und krystallisirt dann wiederholt aus Weingeist um [5]).

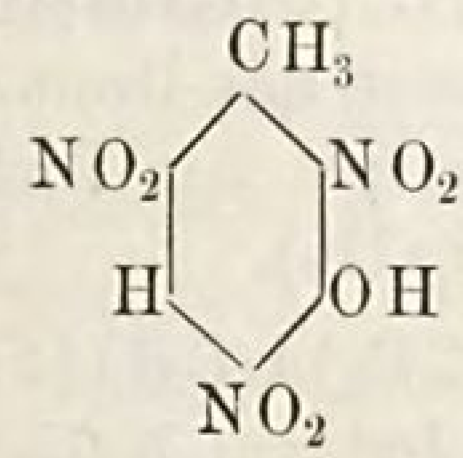
Liebermann und van Dorp erhielten es durch Erhitzen von Nitrococcussäure [6]), $C_6(NO_2)_3(CH_3)(CO_2H)OH$, und Emmerling und

[1]) Städel, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 3443. [2]) Gladstone u. Tribe, Journ. chem. Soc. 1882, **1**, 5. [3]) Neville u. Winther, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2991. [4]) Ibid. **15**, 2978. [5]) Beilstein u. Kellner, Ann. Chem. Pharm. **128**, 165. [6]) Ibid. **163**, 101.

Oppenheim durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oxyuvitinsäure, $C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2OH$ [1]).

Trinitrometakresol ist wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in langen, gelben Nadeln, welche bei 105⁰ bis 106⁰ schmelzen.

Erhitzt man seinen Aethyläther mit alkoholischem Ammoniak, so tritt keine salpetrige Säure aus (Nölting und Salis), was beweist, dass er keine Nitroxyle in benachbarter Stellung enthält (§. 45) und das Trinitrometakresol daher folgende Structur hat:



(227) Parakresol erhält man am leichtesten aus Paratoluidin, wie Orthokresol aus Orthotoluidin; es krystallisirt in Prismen, welche bei 36⁰ schmelzen, siedet bei 198⁰ und wird von Eisenchlorid in wässeriger Lösung blau gefärbt. Von seinen Isomeren unterscheidet es sich dadurch, dass es bei Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat keine gechlorten Toluchinone giebt.

Parakresyloxid, $(CH_3.C_6H_4)_2O$, wurde von Gladstone und Tribe wie die Orthoverbindung erhalten und entsteht auch beim Erhitzen von Parakresol mit Zinkchlorid auf 300⁰. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in glänzenden Blättchen und aus Petroleumäther in damastglänzenden Nadeln, welche bei 165⁰ schmelzen, sich aber schon bei 100⁰ leicht verflüchtigen [2]).

Chlorparakresol, $C_6H_3(CH_3)Cl(OH)$ (1 : 3 : 4), bildet sich durch Einwirkung von trockenem Chlor auf wasserfreies Natriumparakresat. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 195⁰ bis 196⁰ siedet und einen eigenthümlichen, unangenehmen, lange haftenden Geruch besitzt. Phosphorpentachlorid verwandelt es in ein Dichlortoluol, welches bei der Oxydation die bei 200⁰ schmelzende Orthodichlorbenzoësäure giebt [3]).

Dichlorparakresol, $C_6H_2(CH_3)Cl_2.OH$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Parakresol; es krystallisirt aus Weingeist in nadelförmigen, monoklinen Prismen und aus einer heissen concentrirten Lösung in Petroleumäther in langen Nadeln, welche bei 39⁰ schmelzen; beim langsamen Verdunsten einer verdünnten Lösung erhält man durchsichtige Prismen mit dem Schmelzpunkte 42⁰, dieselben zerfallen bald und schmelzen dann ebenfalls bei 39⁰. Bei der Oxydation entsteht die bei 156⁰ schmelzende Dichlorbenzoësäure (Claus und Riemann).

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1094. 2) Buch, Ibid. 17, 2638. 3) Schall und Dralle, ibid. 17, 2528.

Bromparakresol, $C_6H_3(CH_3)Br(OH)(1:3:4)$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Kaliumparakresat. Es ist eine Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt, bei 213⁰ bis 214⁰ siedet und weniger unangenehm als die Chlorverbindung riecht (Schall und Dralle).

Bromparakresol (1:2:4) entsteht leicht, wenn man Parakresol und Brom in Chloroform gelöst zusammenbringt; es krystallisirt in bei 17⁰ bis 18⁰ schmelzenden Nadeln und siedet bei 218⁰ bis 220⁰. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht es in Lutorcin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, über (S. 335[1]).

Dibromparakresol, $C_6H_2(CH_3)Br_2(OH)$, entsteht ebenfalls durch Behandlung von Kaliumparakresat mit Brom. Es krystallisirt aus Weingeist in Prismen, welche isomorph mit Dichlorparakresol sind und bei 49⁰ schmelzen (Schall und Dralle).

Jodparakresol, $C_6H_3(CH_3)J(OH)$ (1:3:4), ist eine ölige Flüssigkeit, die bei Einwirkung von Jod auf Kaliumparakresat erhalten wird; beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$, und Pyrocatechin.

Dijodparakresol, $C_6H_2(CH_3)J_2(OH)$, entsteht neben der vorhergehenden Verbindung und krystallisirt in Täfelchen, welche bei 61⁰ bis 61,5⁰ schmelzen (Schall und Dralle).

α-Nitroparakresol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)OH$ (1:3:4), erhält man durch Kochen von Nitracetparatoluid mit Natronlauge[2]), sowie durch Nitriren von Parakresol[3]). Es ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich, und krystallisirt in gelben, flachen Nadeln, welche bei 33,5⁰ schmelzen und sich mit Wasserdampf verflüchtigen.

α-Amidoparakresol, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)OH$ (1:3:4), entsteht, wenn man die vorhergehende Verbindung mit Zinn und Salzsäure reducirt; es krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen und giebt, beim Erhitzen mit Ameisensäure, Methenylamidoparakresol, das bei 45⁰ schmilzt (Hofmann und Miller).

β-Nitroparakresol, $(CH_3:NO_2:OH = 1:2:4)$, erhält man aus dem gewöhnlichen Dinitrotoluol, indem man es mit Ammoniumsulfid zu Nitrotoluidin reducirt und dann das Amid durch Hydroxyl ersetzt. Es bildet lange, gelbe Krystalle, welche bei 78⁰ schmelzen und sich leicht in heissem Wasser und Weingeist lösen[4]).

β-Amidoparakresol, $(CH_3:NH_2:OH = 1:2:4)$, entsteht durch Reduction der vorhergehenden Verbindung und krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen, welche bei 143⁰ bis 144⁰ schmelzen[5]).

1) Vogt u. Henninger, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1081. 2) Wagner, ibid. 7, 537; Neville und Winther, ibid. 15, 2893. 3) Armstrong und Thorpe, Jahresb. Chem. 1876, 452; Hofmann u. Miller, loc. cit. 3) Knecht, Ann. Chem. Pharm. 215, 83; Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 298; Neville und Winther, ibid. 15, 2980. 5) Wallach, ibid. 15, 2831.

γ-Amidoparakresol, ($CH_3 : NH_2 : OH = 1:4:2$), bildet sich aus der Monacetylverbindung des entsprechenden Diamidotoluols, indem man es in Acetamidokresol, $C_6H_3(CH_3)OH(NH.C_2H_3O)$, verwandelt und dieses mit Salzsäure kocht, wobei salzsaures Amidoparakresol entsteht, welches in glänzenden Blättchen krystallisirt. Zersetzt man es mit saurem Kaliumcarbonat, so erhält man die freie Base, welche glänzende Blättchen oder Nadeln bildet, die bei 159⁰ bis 161⁰ schmelzen (Wallach).

Die Constitution der substituirten Parakresole ergiebt sich aus ihrer Verwandlung in Dihydroxytoluole.

Dinitroparakresol, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2OH$ (1:3:5:4), ist aus dem entsprechenden Dinitrotoluidin (Wagner) und durch Nitriren von Kresolsulfonsäure erhalten worden[1]. Es entsteht auch, wenn man die aus Paratoluidinsulfonsäure erhaltene Diazoverbindung mit Salpetersäure erwärmt (Neville und Winther), sowie bei Nitrirung des Parakresoläthyläthers (Städel) und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in gelben Nadeln, welche bei 85⁰ schmelzen. Reducirt man seine Aethylverbindung, so entsteht Diamidoparakresyläther, $C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2OC_2H_5$, der mit Diazobenzolchlorid ein Chrysoïdin bildet, womit bewiesen ist, dass die Nitroxyle des Dinitrokresols sich zu einander in der Metastellung befinden.

Kaliumdinitroparakresat, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2OK$, krystallisirt in rothen Nadeln und bildet das „Goldgelb", welches als neuer Farbstoff 1873 zu Wien in der belgischen Abtheilung ausgestellt war[2].

Dasselbe ist auch, neben dem Kaliumsalz des Dinitroorthokresols, im „Safransurrogat" enthalten, welches zum Färben von Milch, Butter und Käse benutzt wird[3].

Victoriagelb oder Anilinorange, welches früher sich im Handel in Form eines rothen Pulvers fand, ist das Salz eines dritten Dinitrokresols, dessen Abstammung unbekannt ist. Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln, welche bei 109⁰ bis 110⁰ schmelzen[4].

Thiokresole, $C_6H_4(CH_3)SH$, entstehen durch Reduction der entsprechenden Sulfonchloride.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Orthothiokresol[5]), zarte Blättchen . . .	15⁰	188⁰
Metathiokresol[6]), Flüssigkeit	—	188⁰
Parathiokresol[7]), grosse Blätter	43⁰	189⁰

1) Armstrong u. Field, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 974. 2) Piccard, ibid. 8, 685. 3) Wichelhaus, ibid. 7, 770. 4) Martius u. Wichelhaus, ibid. 2, 206. 5) Hübner und Post, Ann. Chem. Pharm. 169, 30. 6) Ibid. 7) Märcker, ibid. 136, 79.

Dihydroxytoluole und verwandte Körper.

Homopyrocatechin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1:3:4).

(228) Diese Verbindung erhielt Hugo Müller durch Erhitzen seines Monomethyläthers oder Kreosols mit Jodwasserstoff[1]):

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OCH_3\end{cases} + HJ = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases} + CH_3J.$$

Es bildet sich auch beim Schmelzen von Kreosol mit Aetzkali[2]) und durch Kochen der Diazoverbindung des α-Amidokresols mit Wasser (Neville und Winther), sowie wenn man α-Homoprotocatechusäure, $C_6H_2(CH_3)(OH)_2CO_2H$, der trockenen Destillation unterwirft[3]).

Homopyrocatechin ist ein Syrup, welcher leicht in Wasser, Weingeist, Aether und Benzol löslich ist und ohne Zersetzung destillirt werden kann. Es reducirt Silbersalze und Fehling's Lösung in der Kälte und giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche durch wenig Ammoniak oder Soda in Rothviolett übergeht.

Homopyrocatechinmonomethyläther oder Kreosol, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)OH$ (1:3:4), findet sich im Buchenholztheerkreosot und in den Destillationsproducten des Guajakharzes[4]). Um es darzustellen, löst man den gegen 220° siedenden Antheil des Kreosots in Aether und setzt sehr concentrirtes, alkoholisches Kali zu, wodurch sich Kaliumkreosat, $C_8H_9KO_2 + 2H_2O$, in Nadeln ausscheidet, welche man mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man erhält es auch durch Erhitzen von α-Homovanillinsäure, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH_2.CO_2H$, mit Kalk (Tiemann und Nagai). Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet und schwach, aber angenehm, namentlich in der Verdünnung, vanilleähnlich riecht. Aus Siberlösung reducirt es beim Erwärmen das Metall als Spiegel, und seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid geht es in Parachlormetakresolmethyläther, $C_6H_3Cl(CH_3)OCH_3$ ($CH_3:OCH_3:Cl = 1:3:4$), über, eine Flüssigkeit, welche bei 185° siedet[5]).

Homopyrocatechindimethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)_2$, kommt ebenfalls im Kreosot vor und wird rein erhalten, wenn man Kaliumkreosat mit Methyljodid und Holzgeist kocht. Es ist eine Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch der aus dem rohen Holztheeröl abgeschiedenen, indifferenten Oele besitzt und bei 214° bis 215° siedet. Es

1) Jahresb. Chem. 1864, 25. 2) Tiemann u. Koppe, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2025. 3) Tiemann und Nagai, ibid. 10, 210. 4) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 106, 339. 5) Biechele, ibid. 151, 115.

ist in Wasser und Alkalien unlöslich und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt [1]).

(229) Kreosot wurde 1832 von Reichenbach in den Destillationsproducten des Buchenholzes, sowohl im Theer als auch im Holzessig, aufgefunden [2]). Er beschreibt es als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 203° zu sieden anfängt, durchdringend unangenehm, zugleich aber auch an geräuchertes Fleisch erinnernd riecht und brennend schmeckt. Er untersuchte seine Eigenschaften sehr sorgfältig und fand unter anderen, dass es Eiweiss zum Gerinnen bringt und dass frisches Fleisch, nachdem es eine halbe bis eine Stunde im Kreosotwasser gelegen, getrocknet werden kann, ohne Fäulniss zu erleiden. Solches Fleisch ist sehr schmackhaft und Reichenbach schloss daraus, dass Kreosot das fäulnisswidrige, im Rauche enthaltene Princip sei. Seinen Namen leitete er von dieser Eigenschaft, das Fleich zu erhalten, als eine seiner eigenthümlichsten, auffallendsten und von uralter Zeit her bekannten und erprobten ab: „*Κρέας* heisst im Griechischen Fleisch, im Genitiv *κρέατος*, auch *κρέαως* und contrahirt *κρέως*; *σώζω* heisst, ich erhalte, errette; beides lässt sich sprachgesetzmässig verbinden zu dem Worte Kreosot, welches das Fleisch erhaltende, vor Verderben schützende ausdrückt."

Bald darauf fand Runge im Steinkohlentheer die Carbolsäure und Laurent das Phenylhydrat, die später als identisch erkannt wurden. Aber über das Verhältniss des Kreosots zum Phenol wurde man sich sobald nicht klar; es trat eine Verwirrung ein, welche mit einer Hartnäckigkeit, die in der Wissenschaft ihres Gleichen sucht, viele Jahre lang andauerte.

Runge und Laurent zeigten, dass Kreosot von der von ihnen erhaltenen Verbindung vollständig verschieden ist, trotz vieler Aehnlichkeiten. Das Phenol unterscheidet sich vom ersteren besonders dadurch, dass es eine Säure ist, einen anderen Siedepunkt hat, beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt, sich gegen Chlor, Brom und Salpetersäure ganz anders als Kreosot verhält u. s. w. Runge hob noch hervor, dass damit conservirtes Fleisch abscheulich schmecke.

Dennoch glaubte Reichenbach, in der Carbolsäure sein Kreosot zu erkennen, um so mehr, als er glaubte, dasselbe auch im Steinkohlentheer und Thiertheer gefunden zu haben.

Gmelin war ebenfalls dieser Ansicht; nach ihm sind Carbolsäure, Phenylhydrat und Kreosot chemisch identisch und unterscheiden sich nur durch ihre verschiedene Reinheit. Gmelin's Ansicht fand allgemeinen Anklang; krystallisirte Carbolsäure kam bald unter dem Namen Kreosot in den Handel und verdrängte das echte aus Holztheer erhaltene.

Gorup-Besanez, welchem etwas vom letzteren, das Reichen-

[1]) Tiemann und Mendelsohn, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1136.
[2]) Schweigger's N. Jahrb. Chem. Phys. 6, 301, 345; 7, 1, 57; 8, 57, 399.

bach in Blansko in Mähren dargestellt hatte, zur Verfügung stand, verglich es mit „krystallisirtem Kreosot" und fand es, wie Runge und Laurent, vollständig verschieden; er hatte jedoch nicht genug für eine eingehendere Untersuchung.

Einige Jahre später erhielt er wieder Kreosot aus Blansko durch Batka's Vermittelung, und fand, dass es mit Salpetersäure keine Pikrinsäure und mit Kaliumchlorat und Salzsäure kein Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, gab, sondern statt dessen einen ähnlichen Körper, der aber Wasserstoff enthielt [1]).

Diese Mittheilung fand keine Beachtung; Gmelin erwähnt sie zwar in seinem Handbuch, aber nur um hinzuzufügen, dass Gorup-Besanez, um die Eigenthümlichkeit des Kreosots zu beweisen, er selbst bereitetes und nicht von einer Materialhandlung bezogenes hätte untersuchen sollen.

Zwei Jahre darauf veröffentlichte Gorup-Besanez eine grössere Abhandlung über Kreosot und fand für es dieselbe Zusammensetzung wie Ettling, welcher solches, das Reichenbach an Liebig geschickt hatte, analysirte. Durch Einwirkung von Chlor erhielt er Pentachlorxylon, $C_{13}H_7Cl_5O_3$, und Hexchlorxylon, $C_{13}H_6Cl_6O_3$, und machte darauf aufmerksam, dass sie dem von Städeler erhaltenen gechlorten Chinonen sehr ähnlich seien [2]).

Gleichzeitig veröffentlichte Völkel eine Arbeit über die Destillationsproducte des Holzes, wobei er auch das Kreosot untersuchte, welches in einer Holzessigsäurefabrik zu Solothurn aus dem Theer gewonnen wurde. Er reinigte es durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge, Fällen mit Schwefelsäure und Destillation. Die so gereinigte Flüssigkeit siedete bei 202° bis 208° und verhielt sich im Allgemeinen wie Reichenbach's Verbindung, hatte aber eine andere Zusammensetzung, wie folgende Resultate der von Ettling, Gorup-Besanez und Völkel ausgeführten Analysen zeigen [3]).

	Kreosot von Blansko (Mittel aus 8 Analysen)	Kreosot von Solothurn (Mittel aus 3 Analysen)
Kohlenstoff	75·21	72·45
Wasserstoff	7·90	7·10
Sauerstoff	16·89	20·45
	100·00	100·00

Schon früher hatte Deville Kreosot analysirt, das Pelletier dargestellt hatte, und Zahlen erhalten, welche von denen Völkel's wenig abwichen.

Völkel glaubte, dass Gorup-Besanez sein Kreosot nicht genügend gereinigt hätte, weshalb letzterer es wiederholt wie Völkel

1) Ann. Chem. Pharm. 78, 231. 2) Ibid. 86, 233. 3) Ibid. 86, 66, 93.

behandelte, ohne dass sich seine Zusammensetzung wesentlich geändert hätte [1]).

In demselben Jahre veröffentlichte Williamson die Resultate von Versuchen, welche Fairlie zur Aufklärung der Frage angestellt hatte, ob das Steinkohlentheerkreosot wirklich im Wesentlichen Carbolsäure sei und entdeckte so das homologe Kresylhydrat oder Kresol, das bei 203⁰ siedet, oder bei fast derselben Temperatur wie Kreosot, wodurch ein neuer Keim der Verwirrung entstand. Auf die eigentliche Kreosotfrage selbst hatte die Untersuchung keine mittelbare Wirkung.

Ein neuer Abschnitt in der Geschichte des Kreosots beginnt mit Hlasiwetz's Untersuchung „Ueber Buchenholztheerkreosot und die Destillationsproducte des Guajakharzes“. Aus dem Kreosot von Blansko erhielt er, wie oben angegeben, die Verbindung $C_8H_{10}O_2$, welche er auch in den Destillationsproducten des Guajakharzes fand, nebst dessen niederen Homologen, dem Guajacol, $C_7H_8O_2$, das Deville und Pelletier schon daraus gewonnen hatten, weshalb er seine Verbindung Kreosotguajacol oder Kreosol nannte.

Hlasiwetz kam zum Schluss, dass das Kreosot eine Art Aether des letzteren sei und wahrscheinlich das Radical C_9H_{11} enthalte, wodurch sich einfach erklärte, dass es kohlenstoffreicher als das Kreosot ist.

Im nächsten Jahre veröffentlichte Duclos eine Arbeit über Kresylalkohol, den er nicht nur im Steinkohlentheer, sondern auch im Theer der Giessener Gasfabrik fand, wo nur Holz, und vorzugsweise Kiefernholz verarbeitet wurde [1]).

Hierzu bemerkte Gorup-Besanez, dass dieses im Widerspruche stehe zu Allem, was über die Destillationsproducte des Holzes bekannt sei, da Niemand bis jetzt Phenole darin finden konnte. Wenn Duclos solche wirklich fand, müsse man annehmen, dass Fichtenholz andere Producte liefere als Buchenholz.

Unterdessen hatte Gerhardt die Formeln der gechlorten Xylone in $C_8H_5Cl_3O_2$ und $C_8H_4Cl_4O_2$ umgerechnet, wonach sie als Homologe der Chlorchinone erschienen, was mit Hlasiwetz's Resultaten übereinstimmt; Gorup-Besanez beabsichtigte dieselben weiter zu untersuchen, konnte aber kein Kreosot von Blansko erhalten; die Quelle war erschöpft.

Im Jahre 1864 brachte Hugo Müller einen wichtigen Beitrag zur Geschichte des Kreosots; er untersuchte solches, welches in London aus Stockholmtheer gewonnen wurde und das mit dem von Blansko identisch schien. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff erhielt er daraus Methyljodid und Homopyrocatechin (§. 228).

Diese verschiedenen Untersuchungen lieferten den vollgültigen Beweis, dass Holztheerkreosot Nichts mit Steinkohlentheerkreosot gemein hat. Einer allgemeinen Verständigung stand nur noch im Wege die An-

1) Ann. Chem. Pharm. 96, 39. 2) Ibid. 109, 135.

gabe Reichenbach's, dass sein Kreosot auch im Steinkohlentheer enthalten sei, die er aber nie weiter begründete, und die von Duclos, das Holztheer Phenole enthalte, welche aber Niemand sonst gefunden hatte.

(230) Die Kreosotfrage schien erledigt, und dennoch kam sie nicht zur Ruhe. Im Jahre 1865 untersuchte A. E. Hofmann Handelsproducte, welche er von verschiedenen Firmen unter der Bezeichnung echtes Buchenholztheerkreosot erhielt, und fand, dass dieselben hauptsächlich aus Phenol bestanden. In Unkenntniss mit den Arbeiten von Hlasiwetz und Müller stellte er die Existenz des Kreosots in Abrede; derselbe sei nichts als unreines Phenylhydrat und die gechlorten Xylone seien Gemische von Chloranil und gechlorten Phenolen. Der Name Kreosot müsse aus der Liste der chemischen Körper gestrichen werden, was nicht verhindere, ihn als Handelsbezeichnung zu gebrauchen.

Gorup-Besanez erwiderte darauf, dass Hofmann nur bewiesen habe, was man längst wusste, dass nämlich Phenylsäure unter dem Namen Kreosot verkauft werde. Die von ihm erwähnten Firmen hätten ihm mit dem besten Willen kein echtes Kreosot liefern können, da dieses längst im deutschen Handel verschwunden sei [1]).

Diese Episode hatte aber für ihn und die Sache einen sehr erfreulichen Erfolg. Fresenius benachrichtigte ihn, dass der Verein für chemische Industrie in Mainz Buchenholztheer auf Kreosot verarbeite. Die Untersuchung desselben ergab, dass es verschieden mit dem von Blansko, aber wahrscheinlich identisch mit dem von Solothurn ist. Gorup-Besanez konnte daraus eine grössere Menge von Guajacol neben weniger Kreosol ausscheiden; durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf das rohe Kreosot erhielt er Tetrachlorguajacon, $C_7H_2Cl_4O_2$, und Tetrachlorkreoson, $C_8H_4Cl_4O_2$, oder Homologe des Chloranils.

Als er Kreosot mit Jodwasserstoff behandelte, erhielt er Methyljodid und Pyrocatechin, welche unzweifelhaft aus dem Guajacol stammten. Er nahm an, Pyrocatechin sei das niedere Homologe des Guajacols und Kreosols, welche die mit Chloranil homologen Chlorproducte liefern.

Aus seinen Ergebnissen schloss er, dass das rheinische Kreosot das Radical C_3H_5 enthalte, welche Annahme am besten mit den Analysen stimme [2]).

Gegen diese Ansicht trat Marasse auf; er sagt, Gorup habe sich den zwischen 199° bis 208° siedenden Antheil als Allyläther des Guajacols gedacht, welches letztere daraus durch Einwirkung von Kali erhalten wird. Demnach müsse sich auch Allylalkohol oder wenigstens eine ähnliche Verbindung gebildet haben, den aber Niemand beobachtet habe. Guajacol sei nicht homolog mit Pyrocatechin, sondern dessen Methyläther, wie Kreosol der des Homopyrocatechins. Die Frage, warum die Zusammensetzung des Kreosots so erheblich von dem der zwei darin

[1]) Journ. prakt. Chem. 97, 63. [2]) Ann. Chem. Pharm. 143, 129.

enthaltenen Methyläther abweicht, liesse sich am einfachsten durch die Annahme beantworten, dass es kohlenstoffreichere und wasserstoffärmere Verbindungen enthalte, welche bei derselben Temperatur sieden wie Guajacol und Kreosol.

Er fand nun, dass darin, neben gewöhnlichem Phenol, dessen Homologe Kresol und Phlorol vorkommen und letztere die Chlorproducte liefern, welche wir jetzt als Tetrachlortoluchinon und Tetrachlorxylochinon bezeichnen [1]).

Die Zusammensetzung des Kreosots ist eine sehr schwankende. Bräuninger fand in einer Probe nur Spuren von Phenol und weniger als 2 Proc. Kresol, und in dem, welches Gorup-Besanez untersucht hatte, nur wenig Kresol und noch weniger Phlorol [2]), während Tiemann und Mendelsohn reichliche Mengen des letzteren nachweisen konnten [3]). Auch das Verhältniss zwischen Guajacol und Kreosol ist sehr veränderlich; in einer zweiten Sendung rheinischen Kreosots, welche Gorup-Besanez erhielt, fand Biechle fast nur Kreosol [4]).

Die höher siedenden Antheile enthalten ausserdem noch die Dimethyläther des Homopyrocatechins, des Pyrogallols, des Dimethylpyrogallols und Propylpyrogallols, die zum Theil schon im Vorhergehenden beschrieben wurden.

Die Gegenwart von Phenolen im Holztheerkreosot zeigt, dass es dem sogenannten Steinkohlentheerkreosot näher steht, als man früher annahm. Letzteres unterscheidet sich aber vom ersteren durch die Abwesenheit des Guajacols, Kreosols und der obigen Dimethyläther. Dieselben müssen aus dem Holz eigenthümlichen, aromatischen Verbindungen stammen, welche verschiedene Chemiker darin nachgewiesen haben (Bd. III, §. 936).

Orcin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1 : 3 : 5).

(231) Robiquet entdeckte diese Verbindung 1829 in *Variolaria dealbata* und nannte sie Orcin, weil diese Flechte früher *Lichen orcina* genannt wurde und der Name auch daran erinnert, dass man sie zur Darstellung von Orseille benutzt [5]).

Das Orcin wurde dann von verschiedenen anderen Chemikern weiter untersucht [6]), aus deren Analysen Gerhardt zuerst die richtige Formel berechnete [7]), welche durch die Untersuchungen von Stenhouse bestätigt wurde [8]).

Orcin findet sich zum Theil im feinen Zustande in allen Flechten, namentlich verschiedenen Arten von *Rocella*, *Lecanora* und *Variolaria*,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 152, 59. [2]) Ibid. 185, 339. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 59. [4]) Ann. Chem. Pharm. 151, 104. [5]) Ann. Chim. Phys. 42, 236. [6]) Dumas, Ann. Chem. Pharm. 27, 140; Liebig und Will, ibid. 27, 147; Schunck, ibid. 41, 159; 54, 269. [7]) Compt. rend. chim. 1845, 287. [8]) Ann. Chem. Pharm. 68, 93 u. 99.

welche zur Darstellung der Orseille und des Lackmus dienen, und ist ein Zersetzungsproduct verschiedener aus diesen Flechten dargestellter Säuren und ätherartigen Verbindungen, welche, beim Erhitzen mit Alkalien oder bei der trockenen Destillation, Orcin liefern, wie z. B.:

Erythrin — Orsellinsäure — Erythrit

$$\begin{matrix} C_7H_5(OH)_2CO_2 \\ C_7H_5(OH)_2CO_2 \end{matrix} > C_4H_6(OH)_2 + 2\,H_2O = 2\,C_7H_5(OH)_2CO_2H + C_4H_6(OH)_4$$

Lecanorsäure — Orsellinsäure

$$\begin{matrix} C_7H_5(OH)O\,.\,CO_2H \\ | \\ C_7H_5(OH)_2CO \end{matrix} + H_2O = 2\,C_7H_5(OH)_2CO_2H$$

Orsellinsäure — Orcin

$$C_7H_5(OH)_2CO_2H = C_7H_6(OH)_2 + CO_2.$$

Um Orcin darzustellen, macerirt man 6 Thle. *Rocella fuciformis* mit 60 Thln. Kalkmilch, welche 1 Thl. Kalk enthält, 20 Minuten lang, filtrirt und fällt mit Salzsäure das Erythrin aus, welches man mit schwach überschüssiger Kalkmilch eine halbe Stunde lang in einem Kolben mit Steigrohr kocht, die Lösung nach dem Filtriren mit Kohlendioxid behandelt und dann beinahe zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande zieht man das Orcin mit Benzol aus, während Erythrit zurückbleibt. Schüttelt man die Benzollösung mit Wasser, so nimmt dieses das Orcin auf, welches nach dem Verdampfen rein zurückbleibt [1]). Man kann das rohe Orcin auch durch Destillation [2]), am besten im Vacuum [3]), reinigen.

Vogt und Henninger stellten zuerst Orcin aus Toluol dar, indem sie es, unter Zusatz von Jod, chlorirten und das Chlortuluol mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmten, wobei zwei Sulfonsäuren entstehen, welche leicht getrennt werden können, da das Baryumsalz der einen viel löslicher ist, als das der zweiten, welche, mit Aetzkali geschmolzen, Orcin liefert [4]).

Da das auf obige Weise erhaltene Chlortoluol ein Gemisch von Parachlortuluol mit wenig Orthochlortuluol ist, die Seitenketten des Orcins aber die Metastellung annehmen und gegen einander symmetrisch gelagert sind, so muss bei seiner Bildung eine ähnliche Umlagerung im Molecül stattfinden, wie dieses bei der Darstellung des Resorcins aus Benzolparadisulfonsäure der Fall ist.

Neville und Winther erhielten Orcin, indem sie symmetrische Bromtoluolsulfonsäure, die aus Orthotoluidindisulfonsäure erhaltene Toluolmetadisulfonsäure, sowie Brommetakresol mit Aetzkali schmolzen; ferner durch Erhitzen von Metadibromtoluol mit Kali und etwas Wasser auf 280° bis 300° und endlich indem sie in Amidometakresol das Amid durch Hydroxyl ersetzten [5]).

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **149**, 219. [2]) Lamparter, ibid. **134**, 215. [3]) De Luynes, Ann. Chim. Phys. [4] **6**, 184. [4]) Ann. Chem. Pharm. **165**, 366; Bull. soc. chim. **21**, 373. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2976.

Orcin bildet sich auch, neben Paraoxybenzoësäure, wenn man Aloë mit Aetzkali schmilzt [1]).

Orcin ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in sechsseitigen, monoklinen Prismen mit einem Molecül Krystallwasser, welches langsam über Schwefelsäure, schneller beim Erhitzen über 100°, entweicht. Setzt man eine gesättigte Kochsalzlösung zu seiner concentrirten Lösung und erwärmt, so scheidet es sich fast vollständig in feinen Nadeln aus (Lamparter). Es reducirt ammoniakalische Silberlösung, schmeckt intensiv, aber widerlich süss, und schmilzt, wenn wasserfrei, bei 106·5° bis 108° (Neville und Winther). Beim raschen Erhitzen destillirt es fast ohne Zersetzung bei 287° bis 290° (Dumas). Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwarzviolette und mit Chlorkalk eine dunkelrothe Färbung, welche bald in Gelb übergeht. In Gegenwart von Ammoniak und Luft färbt es sich intensiv rothviolett, indem es sich in Orceïn, den Farbstoff der Orseille, verwandelt (Robiquet). Erwärmt man seine alkalische Lösung mit etwas Chloroform, so färbt sie sich erst pupurroth, dann feuerroth und zeigt nach dem Verdünnen mit Wasser eine intensiv grüngelbe Fluorescenz, indem sich Homofluoresceïn, $C_{23}H_{18}O_5$, bildet. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man damit die Verbindungen, welche Orcin liefern, leicht in den Flechten nachweisen kann, indem man ein Stückchen mit fünfprocentiger Kalilauge kocht und zur klaren Flüssigkeit etwas Chloroform setzt, worauf man 10 Minuten lang im Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser verdünnt [2]).

Um Orcin quantitativ, wie in den Flechten, zu bestimmen, setzt man zu seiner verdünnten Lösung titrirtes Bromwasser, so lange sich noch Tribromorcin ausscheidet und ermittelt dann den Ueberschuss von Brom mittelst einer Lösung von Kaliumjodid [3]).

Orcinmonomethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)OH$, entsteht, neben dem Dimethyläther, wenn man Orcin mit Aetzkali, Methyljodid und Holzgeist kocht. Er ist eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, welche bei 273° siedet und in Alkalien löslich ist.

Orcindimethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)_2$, ist eine gelbliche, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 244° siedet, nicht in Alkalien löslich ist und durch Oxydation in symmetrische Dimethoxylbenzoësäure oder Dimethyl-α-Resorcylsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$ (5 : 3 : 1), verwandelt wird, wodurch die Constitution des Orcins festgestellt ist [4]).

Orcinacetat, $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_3O)_2$, wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Orcin erhalten und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 25° schmelzen [5]).

Orcindiäthylcarbonat, $C_6H_3(CH_3)(O.CO.OC_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf die Kaliumverbindung

[1]) Barth u. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 134, 288. [2]) Schwarz, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 543. [3]) Reymann, ibid. 8, 790. [4]) Streng u. Tiemann, ibid. 14, 1999. [5]) Luynes u. Lionet, Zeitschr. Chem. 1867, 561.

des Orcins und ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche bei 310° bis 312° siedet [1]).

Orcinazobenzol, $C_6H_5N{=}NC_6H_2(CH_3)(OH)_2$, bildet sich, wenn man Orcin und Diazobenzolnitrat in wässeriger Lösung zusammenbringt. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Essigsäure und Essigäther in dunkelrothen Nadeln, welche bei 183° schmelzen [2]).

(232) Substitutionsproducte des Orcins. Dieselben werden wie die des Resorcins erhalten und sind denselben sehr ähnlich.

Chlorsubstitutionsproducte.

	Schmelzpunkt
Trichlororcin [3]), $C_6Cl_3(CH_3)(OH)_2$, lange Nadeln . . .	123°
Pentachlororcin [4]), $C_6Cl_3(CH_3)(OCl)_2$, grosse Prismen .	120·5°

Bromsubstitutionsproducte.

Monobromorcin [5]), $C_6H_2Br(CH_3)(OH)_2$, Krystalle . . .	135°
Dibromorcin [6]), $C_6HBr_2(CH_3)(OH)_2$, Nadeln	146°
Tribromorcin [7]), $C_6Br_3(CH_3)(OH)_2$, Nadeln	98°
Pentabromorcin [8]), $C_6Br_3(CH_3)(OBr)_2$, trikline Krystalle .	126°

Jodsubstitutionsproducte.

Monojodorcin [9]), $C_6H_2J(CH_3)(OH)_2$, Prismen	80·5°
Trijodorcin [10]), $C_6J_3(CH_3)(OH)_2$, bräunliche Tafeln . . .	—

Nitrosubstitutionsproducte.

α-Nitroorcin [11]), $C_6H_2NO_2(CH_3)(OH)_2$, goldglänzende Nadeln	120°
β-Nitroorcin, $C_6H_2NO_2(CH_3)(OH)_2$, dunkelgelbe Nadeln	115°
α-Dinitroorcin [12]), $C_6H(NO_2)_2CH_3(OH)_2$, tiefgelbe Blättchen	164·5°
β-Dinitroorcin [13]), $C_6H(NO_2)_2CH_3(OH)_2$, goldgelbe Nadeln	109° bis 110°
Trinitroorcin [14]), $C_6(NO_2)_3CH_3(OH)_2$, lange, gelbe Nadeln	163·5°

1) Wallach, Liebig's Ann. 226, 86. 2) Typke, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1579. 3) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 163, 175. 4) Stenhouse; Dittler u. Liebermann, ibid. 169, 265. 5) Lamparter, loc. cit. 6) Tiemann und Streng, loc. cit. 7) Stenhouse und Groves, Liebig's Ann. 203, 298. 8) Stenhouse u. Rammelsberg, ibid. 169, 255; Dittler und Liebermann; Claassen, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1440. 9) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 171, 310. 10) Stenhouse, ibid. 134, 112. 11) Weselsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 441. 12) Stenhouse u. Groves, Ann. Chem. Pharm. 184, 358. 13) Leeds, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 483. 14) Stenhouse, Zeitschr. Chem. 1871, 227; Merz und Zeller, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2038.

(233) Orseille. Unter diesem Namen verstand man früher nicht nur den Farbstoff, welcher aus den oben erwähnten Flechten bereitet wird, sondern auch diese selbst. Theophrastos und Dioskorides erwähnen schon eine Pflanze φῦκος θαλάσσιον oder πόντιον, welche Plinius *fucus marinus* nennt, die aber nicht, wie man aus dem Namen schliessen sollte, eine Tangart oder ein Seegras ist, sondern eine Flechte, die an den Felsen der Inseln, namentlich in Kreta wächst, und auf Wolle ein schönes Violett oder Purpur färbt.

In den europäischen Handel kam Orseille erst im 14. Jahrhundert; Beckmann berichtet darüber Folgendes[1]):

„Unter den ältesten und vornehmsten Florentinischen Familien ist diejenige, welche unter dem Namen der *Oricellarii* oder *Rucellari*, *Ruscellai* oder *Rucellai* bekannt ist, woraus verschiedene sich als Gelehrte und Staatsmänner bekannt gemacht haben. Diese Familie soll von einem Teutschen Edelmann, namens *Ferro* oder *Federigo*, der im Anfang des 12. Jahrhunderts gelebt haben soll, abstammen. Einer von dessen Nachkommen, soll ums Jahr 1300 einen starken Handel in der Levante getrieben, dadurch einen grossen Reichthum erworben haben und mit diesem zuletzt nach Florenz zurückgekehrt seyn, und eben dieser soll zuerst in Europa die Kunst mit Orseille zu färben bekannt gemacht haben. Man erzählt, er habe kurz vor seiner Abreise aus der Levante einmal sein Wasser an einem Felsen abgeschlagen und bemerkt, dass die Pflanze, die dort *Respio* oder *Respo*, und in Spanien *Orciglia*[2]) genannt wurde, durch den Harn eine Colombin-Farbe, andere sagen eine rothe, angenommen habe. Er habe darüber verschiedene Versuche angestellet, und nachdem er die Kunst, Wolle mit dieser Pflanze zu färben, zur Vollkommenheit gebracht habe, habe er sie in Florenz bekannt gemacht, wo sie zum grossen Vortheil des Staats lange Zeit allein getrieben sey. Von dieser nutzbaren Erfindung soll die Familie den Namen *Oricellarii* erhalten haben, woraus zuletzt *Rucellai* geworden seyn soll“ [3]).

„Weil viele im Florentinischen Archive noch jetzt vorhandne Nachrichten den Ursprung dieses Familiennamens von der Erfindung mit Orseille zu färben, bestätigen[4]), so glaube ich, dass man ihn für wahr halten und annehmen könne, dass die Europäer, und zwar zuerst die Florentiner, diess Farbematerial und den Gebrauch desselben im Anfange des vierzehnten Jahrhunderts kennen gelernt haben. Damals holten die Italiäner aus dem Orient die Samen zu vielen Wissenschaften und Künsten,

[1]) Beyträge zur Geschichte der Erfindungen **1**, 334. [2]) Italienisch: *Oricello, Orcella* oder *Rocella;* deutsch und französisch: *Orseille;* englisch: *Orchil* oder *Archil.* [3]) „Eine ausführliche Nachricht von dieser berühmten Familie steht in Giornale de Letterati d'Italia, Tomo XXXIII, parte I, p. 231." Beckmann führt dann die betreffende Stelle an. [4]) „Diese Nachrichten aus dem Archive findet man in *Dominici Mariae Manni de Florentinis inventis commentarium. Ferrariae* 1731." Hier giebt Beckmann die Stelle, wo die Entdeckung der Farbe wie oben erzählt wird.

die nachher in Europa ausgesäet und gepflegt, die fruchtbarsten Erndten getragen haben, und nichts ist gewisser, als dass auch die Kunst zu färben aus dem Orient über Italien zu uns gekommen ist. Ich glaube nicht, dass dem Florentiner das Lob, diese Farbe durch jenen Zufall erfunden zu haben, gebührt, sondern dass er sie, welches vielleicht kein geringeres Verdienst ist, in der Levante erlernt, und sie seinen Landsleuten nach seiner Rückkehr gelehrt habe."

Die Orseilleflechten, von denen die geschätzteste *Rocella tinctoria* und dann *R. fuciformis* ist und die in verschiedenen Abarten vorkommen, finden sich häufig an den Küsten warmer und heisser Länder wie auf den Inseln des Mittelmeeress, den Canarischen und Cap Verde'schen Inseln, in Madagascar, Zanzibar, Angola, Ceylon, Java, Peru, Chili u. s. w.

Die ältere Methode zur Darstellung der Orseille bestand darin, die Flechten mit gefaultem Urin und Kalk in Kästen mit beweglichen Deckeln zusammenzubringen; um eine zu weit gehende Fäulniss zu verhindern, setzte man häufig Alaun und weissen Arsenik hinzu. Das Gemisch wurde während eines Monats häufig umgerührt und dann in Fässer gebracht, welche man vor dem Gebrauch längere Zeit aufbewahrte, da sich die Farbe mit der Zeit noch verbesserte.

Jetzt bringt man die zerkleinerten Flechten nur mit verdünntem Ammoniak zusammen und lässt bei gewöhnlicher oder auch höherer Temperatur stehen, bis sich ein dunkelvioletter Brei gebildet hat, den man mit Ammoniak verdünnt und auspresst. Die so erhaltene Lösung wird blaue Orseille genannt; entfernt man daraus das Ammoniak durch gelindes Erwärmen, so erhält man die rothe Orseille.

Stenhouse schlug vor, die Flechten erst mit Kalkmilch auszuziehen, die Lösung mit Salzsäure zu fällen und das so erhaltene Erythrin u. s. w. auf den Farbstoff zu verarbeiten, um ihn reiner zu erhalten. Marnas in Lyon fand, dass man am besten mit verdünntem Ammoniak auszieht und die aus der Lösung gefällten Verbindungen mit Ammoniak etwa drei Wochen bei Luftzutritt auf 70^0 zu erwärmen. Auf Zusatz von Calciumchlorid erhält man einen Niederschlag, welcher französischer Purpur (*pourpre française, french purple*) genannt wird und viel schöner und ächtere Töne erzeugt als Orseille.

Seit der Entdeckung der Anilinfarben hat die Orseille ihre Bedeutung verloren; man wendet sie nur noch in Verbindung mit anderen Farbstoffen an, um verschiedene Schattirungen von Braun eher zu erzeugen, namentlich aber zur Herstellung eines billigen Blaues auf Wolle, welche man erst mit Indigo schwach grundirt und dann mit Orseille ausfärbt, wodurch man eine dem echten Indigoblau ganz ähnliche Farbe erzeugt.

Persio oder Cudbear. Schon seit längerer Zeit, vielleicht Jahrhunderten, benutzen die Einwohner Schwedens, Schottlands, Irlands, Wales u. s. w. verschiedene Flechtenarten, namentlich *Lecanora tartarea*, um mit Urin daraus einen Farbstoff zum Färben der Wolle darzustellen. Im vorigen Jahrhundert nahm Dr. Cuthbert Gordon ein Patent zur

Gewinnung von Cudbear[1]), welches man erhält, indem man den durch Einwirkung von Urin oder Ammoniak auf die Flechte erhaltenen Farbbrei trocknet und pulvert. In der Auvergne stellt man auf ähnliche Weise Persio aus *Variolaria orcina* dar.

Orceïn. Mit diesem Namen bezeichnete Robiquet den Farbstoff der Orseille, welcher, wie er fand, aus dem Orcin durch Einwirkung von Sauerstoff und Ammoniak entsteht[2]). Aus den Analysen von Dumas und Kane[3]) berechnete Gerhardt seine Formel und gab folgende Bildungsgleichung:

$$C_7H_8O_2 + NH_3 + 3\,O = C_7H_7NO_3 + 2\,H_2O.$$

Kane stellte das Orceïn aus käuflicher Orseille dar; er beschreibt es als ein schön carmoisinrothes Pulver, welches Kohlenstoff und Stickstoff in einem constanten Verhältniss enthalte, während die Menge des Sauerstoffs wechsele und um so grösser sei, je älter die Orseille, weshalb er annahm, dass letztere aus zwei sehr ähnlichen Farbstoffen, α-Orceïn und β-Orceïn, bestehe.

Liebermann, welcher den Farbstoff durch Einwirkung von Ammoniakgas und Luft auf reines Orcin gewann, fand, dass sich dabei zwei Verbindungen nach folgenden Gleichungen bilden:

$$2\,C_7H_8O_2 + NH_3 + 3\,O = C_{14}H_{13}NO_3 + 3\,H_2O,$$

$$C_{14}H_{13}NO_4 + NH_3 + O = C_{14}H_{12}N_2O_3 + 2\,H_2O.$$

Die letztere entsteht daher reichlicher, wenn man die Einwirkung des Ammoniaks länger andauern lässt; in wässerigem Ammoniak und Weingeist ist sie weniger löslich als die erstere. Beide bilden eine lebhaft cantharidenglänzende, amorphe Masse und lösen sich in Alkalien mit prachtvoller Purpurfarbe; die Lösung der zweiten Verbindung ist blaustichiger als die der ersten[4]).

(234) Lackmus (*tournesol*, *litmus*) ist eine Erfindung der Holländer[5]). Man erhält ihn aus verschiedenen Arten von *Rocella*, *Variolaria* und *Lecanora*, indem man sie mit Potasche und Ammoniak zusammenbringt und das Gemisch länger gähren lässt, als bei der Darstellung von Orseille. Wenn die Masse violett geworden ist, setzt man gefaulten Harn, Kalk und Potasche zu und lässt weiter gähren, bis sie eine blaue Farbe angenommen hat, worauf man sie mit Gyps oder Kreide mischt, zuweilen auch etwas Indigo zusetzt[6]) und in Täfelchen formt.

Kane untersuchte zuerst den Lackmus genauer und fand darin verschiedene Farbstoffe und andere Körper[7]). Wartha, welcher eben-

[1]) Bancroft, Philosophy of permanent Colours. 1813, **1**, 300. [2]) Ann. Chim. Phys. **58**, 320. [3]) Ann. Chem. Pharm. **39**, 25. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1649. [5]) Der Ursprung dieses Namens ist unbekannt; vielleicht kommt er von *Lacca musci*, eine aus Moos bereitete Lackfarbe. [6]) Gottlieb, Chem. Technologie, S. 531. [7]) Loc. cit.

falls eine Untersuchung über den Lackmusfarbstoff anstellte, fand zunächst darin Indigo, der wohl absichtlich zugesetzt sei, möglicher Weise aber auch aus dem Harn stammen könne, der bekanntlich häufig eine Substanz enthält, welche durch Zersetzung Indigo liefert. Wie aber oben erwähnt, ist der Zusatz von Indigo etwas ganz Gewöhnliches und schon lange bekannt. Durch Ausziehen des Lackmus mit kaltem Weingeist erhielt er einen rothen, gegen Säuren indifferenten Farbstoff, worauf Wasser Lackmusblau nebst einem anderen Körper auszog. Nach dem Verdunsten der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol und etwas Essigsäure wird ein scharlachrother Farbstoff entfernt, den Ammoniak in Purpur verändert, während der reine Lackmusfarbstoff als braunes Pulver zurückbleibt, das sich in Wasser mit röthlichbrauner Farbe löst, welche durch die geringste Menge eines Alkalis in Blau übergeht [1]).

Nach de Luynes erhält man den reinen Farbstoff, indem man einen Theil Orcin mit fünf Theilen Ammoniak und 25 Thln. krystallisirter Soda vier bis fünf Tage lang bei 60^0 bis 80^0 digerirt und die Lösung mit Salzsäure fällt. Derselbe löst sich schwer in Wasser mit weinrother Farbe welche durch Alkalien blauviolett und durch Säuren zwiebelroth wird. In Alkohol löst er sich mit rother und in Aether mit gelber Farbe. Nach de Luynes ist der Farbstoff eine schwache Säure, die blaue Salze bildet, von denen das Kaliumsalz im Lackmus enthalten ist [2]).

Lackmus wird nicht nur im Laboratorium in der Form von Lackmuspapier und Tinctur gebraucht, sondern dient auch zum Färben von Wein und Essig.

Der Farbstoff kann leicht durch seine Absorptionsspectren erkannt werden; aus der angesäuerten Lösung wird er durch Aether mit gelber Farbe aufgenommen. Diese Lösung löscht die linke Seite des Spectrums bis $E\,{}^1/_2\,D$ aus. Ein Tropfen Ammoniak färbt die Lösung blau unter Bildung eines Absorptionsstreifen, welcher von d an intensiv ansetzend, allmälig nach E hin abnimmt. Schüttelt man mit Wasser, so nimmt es den Farbstoff auf und die blaue Lösung giebt nun einen Absorptionsstreifen bei D; auf Zusatz von Säure wird die Flüssigkeit ziegelroth und giebt nun ein ähnliches Absorptionsspectrum wie Wein [3]).

Lackmus in Fleckchen (*Tournesollappen*, *tournesol en drapeaux*, *Bezetta*) erhält man im südlichen Frankreich aus dem ausgepressten Saft von *Croton tinctorium*, mit welchem man Leinwandlappen tränkt, sie an der Sonne trocknet, auf einen mit Häckerling bedeckten Haufen von Pferdemist legt und sie öfters wendet, wobei sie durch das entweichende Ammoniak blau gefärbt werden. Man taucht sie dann wieder in den mit Urin versetzten Saft, worauf sie nach dem Trocknen dunkelgrün oder purpurroth werden und so in den Handel kommen.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 217. [2]) Jahresber. 1864, 551. [3]) Vogel, Spectralanalyse S. 269.

Man glaubte früher, dass man in Holland den Lackmus daraus darstelle, was nicht der Fall ist, sondern man benutzt sie, um die Aussenseite der Käse roth zu färben.

Der darin enthaltene Farbstoff ist nicht näher untersucht; Säuren färben ihn roth; aber Alkalien stellen die Farbe nicht wieder her.

Kresorcin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1 : 2 : 4).

(235) Dieses Dihydroxytoluol, welches Vogt und Henninger Lutorcin nannten, bildet sich aus β- und γ-Amidoparakresol durch die Diazoreaction [1]) und beim Schmelzen von Bromparakresol mit Aetzkali [2]).

Es ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich und krystallisirt in monosymmetrischen Prismen, welche gewöhnlich charakteristische, kugelige Aggregate bilden und bei 104^0 bis 105^0 schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt es eine grünlichblaue, unbeständige Färbung, und seine alkalische Lösung färbt sich an der Luft roth. Wie Resorcin reducirt es Silberlösung in der Kälte, wird von Bleizucker nicht gefällt und giebt mit Bromwasser einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Erhitzt man es mit Phtalsäureanhydrid und löst die Schmelze in verdünnter Natronlauge, so erhält man eine Flüssigkeit, welche eine ebenso prachtvolle grüne Fluorescenz zeigt, wie die in ähnlicher Weise aus Resorcin erhaltene Lösung. Vom letzteren unterscheidet es sich aber dadurch, dass es beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Nitrobenzol keinen Farbstoff liefert. In Gegenwart von Ammoniak geht es an feuchter Luft in gelbes Kresorceïn über, welches sich in verdünnter Natronlauge mit blauer Farbe löst, die auf Zusatz von Essigsäure roth wird.

Isorcin erhielt Senhofer durch Schmelzen von γ-Toluoldisulfonsäure [3]), und Hakansson stellte in derselben Weise aus α-Toluoldisulfonsäure das α-Isorcin dar [4]). Claësson zeigte dann später, dass diese zwei Disulfonsäuren identisch sind, weshalb nur ein Isorcin existiren kann. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, welche bei 87^0 bis 88^0 schmelzen, sonst aber dem Kresorcin sich so ähnlich verhalten, dass Neville und Winther beide Verbindungen für identisch halten, was um so wahrscheinlicher ist, als die Toluoldisulfonsäure die Seitenketten in derselben Stellung enthält, wie das Kresorcin.

[1]) Knecht, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 298 u. 1069; Ann. Chem. Pharm. 215, 83; Wallach, ibid. 15, 2831; Neville und Winther, ibid. 15, 2980. [2]) Vogt u. Henninger, ibid. 15, 1081. [3]) Ann. Chem. Pharm. 164, 131. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 1084.

Toluhydrochinon, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1 : 2 : 5).

(236) Diese Verbindung erhält man aus Orthotoluidin gerade so, wie Hydrochinon aus Anilin [1]), und es bildet sich auch aus β-Amido-orthokresol mittelst der Diazoreaction [2]). Es ist leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich und krystallisirt aus heissem Benzol oder Toluol in perlmutterglänzenden, scharf zugespitzten rhombischen Blättchen, welche bei 124^0 schmelzen. Mit Natronlauge giebt es eine prachtvoll blaugrüne Färbung, die schnell in Dunkelbraun übergeht. Gegen Chlorkalklösung verhält es sich ebenso; ist dieselbe aber sehr verdünnt, so färbt sich die Lösung bräunlichroth. Oxydationsmittel führen es leicht in Toluchinon über.

Toluhydrochinonmonomethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)OH$, bildet sich neben der folgenden Verbindung, wenn man Toluhydrochinon mit Aetznatron, Methyljodid und Holzgeist auf 190^0 erhitzt. Er riecht schwach kreosotartig, krystallisirt in Blättern, welche bei 72^0 schmelzen, siedet bei 240^0 bis 245^0 und liefert bei der Oxydation Toluchinon.

Toluhydrochinondimethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)_2$, lässt sich vom Monomethyläther leicht trennen, da er in Alkalien nicht löslich und mit Wasserdampf flüchtig ist. Er ist eine Flüssigkeit, welche angenehm fenchelartig riecht und bei 214^0 bis 218^0 siedet. Durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung wird es in die Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$ übergeführt, welche durch Wasser in ziegelrothen Nadeln ausgeschieden wird und aus der intensiv gelb gefärbten weingeistigen Lösung in haarförmigen Nadeln krystallisirt, die in grösserer Masse fast schwarz erscheinen und beim Trocknen silbergrau werden. Sie schmelzen bei 153^0 und sublimiren beim stärkeren Erhitzen. Ammoniumsulfid reducirt sie zu der Verbindung $C_{18}H_{18}O_4$, die aus Weingeist in kleinen Prismen krystallisirt, welche bei 173^0 schmelzen und sich leicht wieder oxydiren.

Diacetotoluhydrochinon, $C_6H_3(CH_3)(OCO.CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Toluhydrochinon und krystallisirt aus Weingeist in grossen Tafeln, welche bei 72^0 schmelzen (Nietzki).

[1]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 834 u. 1935; Ann. Chem. Pharm. **215**, 158. [2]) Neville u. Winther, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2979.

Toluchinon, $C_6H_3(CH_3)O_2$.

(237) Diese Verbindung entsteht, wenn man Paradiamidotoluol[1]), rohes Kresol[2]) oder Amidorthokresol[3]) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, oder salzsaures Orthotoluidin mit Eisenchlorid erhitzt[4]). Es krystallisirt in goldgelben, leicht flüchtigen Blättchen, die dem Benzochinon ähnlich sind, erstickend riechen und bei 69° schmelzen. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem leichter, mit goldgelber Farbe löslich; die Lösung wird durch Alkalien braunroth gefärbt. Schweflige Säure reducirt es zu Toluhydrochinon.

Dianilidotoluchinon, $C_6H(CH_3)O_2(NH.C_6H_5)_2$, erhält man durch Einwirkung von Anilin auf Toluchinon in weingeistiger Lösung; es krystallisirt aus heissem Eisessig in braunen, verfilzten Nadeln, welche bei 232° bis 233° schmelzen und sich in Schwefelsäure mit blutrother Farbe lösen. Kocht man es mit Weingeist und Schwefelsäure, so ensteht Anilidoxytoluchinon, $C_6H(CH_3)O_2(NH.C_6H_5)OH$, welches aus Alkohol oder Essigsäure in tiefblauen Nadeln krystallisirt und mit Basen Salze bildet.

Dianilidotoluchinonanilid, $C_6H(CH_3)O(NC_6H_5)(NH.C_6H_5)_2$, bildet sich, wenn man Anilin und Toluchinon in einer Lösung von Weingeist und Essigsäure zusammenbringt. Es krystallisirt in breiten, dunkelbraunen Blättern mit bläulichem Schimmer, welche bei 167° schmelzen und sich mit Säuren zu Salzen verbinden, die in Wasser meistens schwer löslich sind und aus Weingeist gut krystallisiren.

Erwärmt man es mit weingeistiger Schwefelsäure, so entsteht Anilidoäthoxytoluchinonanilid, $C_6H(CH_3)O(NC_6H_5)(NH.C_6H_5)OC_2H_5$, welches aus Alkohol in rothen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 115° bis 116° schmelzen. Es ist eine ziemlich starke Base, die blaue Salze bildet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe. Behandelt man es mit alkoholischem Kali, so bildet sich Anilidhydroxytoluchinonanilid, $C_6H(CH_3)O(NC_6H_5)(NH.C_6H_5)OH$, das aus verdünnter, heisser Essigsäure in bräunlichen Nadeln krystallisirt welche sich in Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe lösen. Mit Metallen bildet es unlösliche oder schwer lösliche Salze.

Dihydroxytoluchinon, $C_6H(CH_3)O_2(OH)_2$, erhält man aus der vorhergehenden Verbindung durch Einwirkung von stark verdünnter Kalilauge. Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt daraus schlecht, sublimirt aber leicht in bräunlichgelben, glän-

[1]) Nietzki, loc. cit. [2]) Carstanjen, Journ. prakt. Chem. [2] 23, 425. [3]) Nölting und Kohn, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 370. [4]) Ladenburg, ibid. 10, 1125.

zenden Blättchen, welche bei 177° schmelzen. Seine Salze sind wenig charakteristische, unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge[1]).

Toluchinhydron, $C_6H_3(CH_3)O_2 + C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, entsteht beim Mischen der wässerigen Lösungen der zwei Bestandtheile und krystallisirt in feinen, fast schwarzen Nadeln, welche bei 52° schmelzen und sich in Wasser ziemlich leicht mit braungelber Farbe lösen (Nietzki).

Substitutionsproducte des Toluchinons.

Die Chlorsubstitutionsproducte entstehen, wenn man Orthokresol oder Metakresol und daher auch rohes Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt[2]). Das Trichlorchinon entsteht auch so aus Orthotoluidinparasulfonsäure[3]). Schweflige Säure führt sie in die entsprechenden Derivate des Toluhydrochinons über.

Dichlortoluchinon, $C_7H_4Cl_2O_2$, gelbe, durchsichtige Tafeln,
Trichlortoluchinon, $C_7H_3Cl_3O_2$, gelbe Blätter,
Tetrachlortoluchinon, $C_7H_2Cl_4O_2$, goldglänzende Schuppen,
Tribromtoluchinon[4]), $C_7H_3Br_3O_2$, gelbe Blätter.

Toluchinoximverbindungen.

(238) α-Toluchinonoxim, $C_6H_3(CH_3)O(NOH)$. Diese Verbindung, welche gewöhnlich Nitrosorthokresol genannt wird, entsteht analog dem Chinonoxim (§. 104) durch Einwirkung von Nitrosylsulfatlösung auf eine wässerige Lösung von Orthokresol[5]) oder wenn man salzsaures Hydroxylamin zu einer verdünnten Lösung von Toluchinon setzt[6]). Es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, aus dem es in schönen, langen, weissen Nadeln krystallisirt, welche bei 134° bis 135° schmelzen. In verdünnten Alkalien löst es sich mit rothbrauner Farbe und wird daraus durch Säuren als weisser, flockiger Niederschlag gefällt.

Kalium-α-toluchinonoximat, $C_6H_3(CH_3)O(NOK)$, erhält man auf Zusatz einer ätherischen Lösung des Toluchinoxims zu einer Lösung von Kalium in absolutem Alkohol als gelbgrünen Niederschlag, welcher aus Aceton in braunen Nadeln krystallisirt.

Natrium-α-toluchinonoximat, $C_6H_3(CH_3)O(NONa) + 3H_2O$, ist ein dunkelgrüner Niederschlag, der sich aus Aceton in kurzen, braunen

[1]) Hagen u. Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1558. [2]) Southworth, Ann. Chem. Pharm. **168**, 274; Borgmann, ibid. **152**, 248; Bräuninger, ibid. **185**, 352; Knapp u. Schultz, ibid. **210**, 176. [3]) Hayduck, ibid. **172**, 209. [4]) Canzoneri u. Spica, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 793. [5]) Nölting u. Kohn, ibid. **17**, 370. [6]) Goldschmidt u. Schmid, ibid. **17**, 2063.

Nadeln ausscheidet und in Wasser mit rothbrauner Farbe löst. Beim Erhitzen tritt Verpuffung ein.

Mit Phenol und Schwefelsäure giebt es das Toluchinoxim, Liebermann's Reaction; Kaliumferricyanid oxydirt es zu β-Nitroorthokresol und Salpetersäure zu Dinitroorthokresol, während es durch Reduction in β-Amidoorthokresol übergeht.

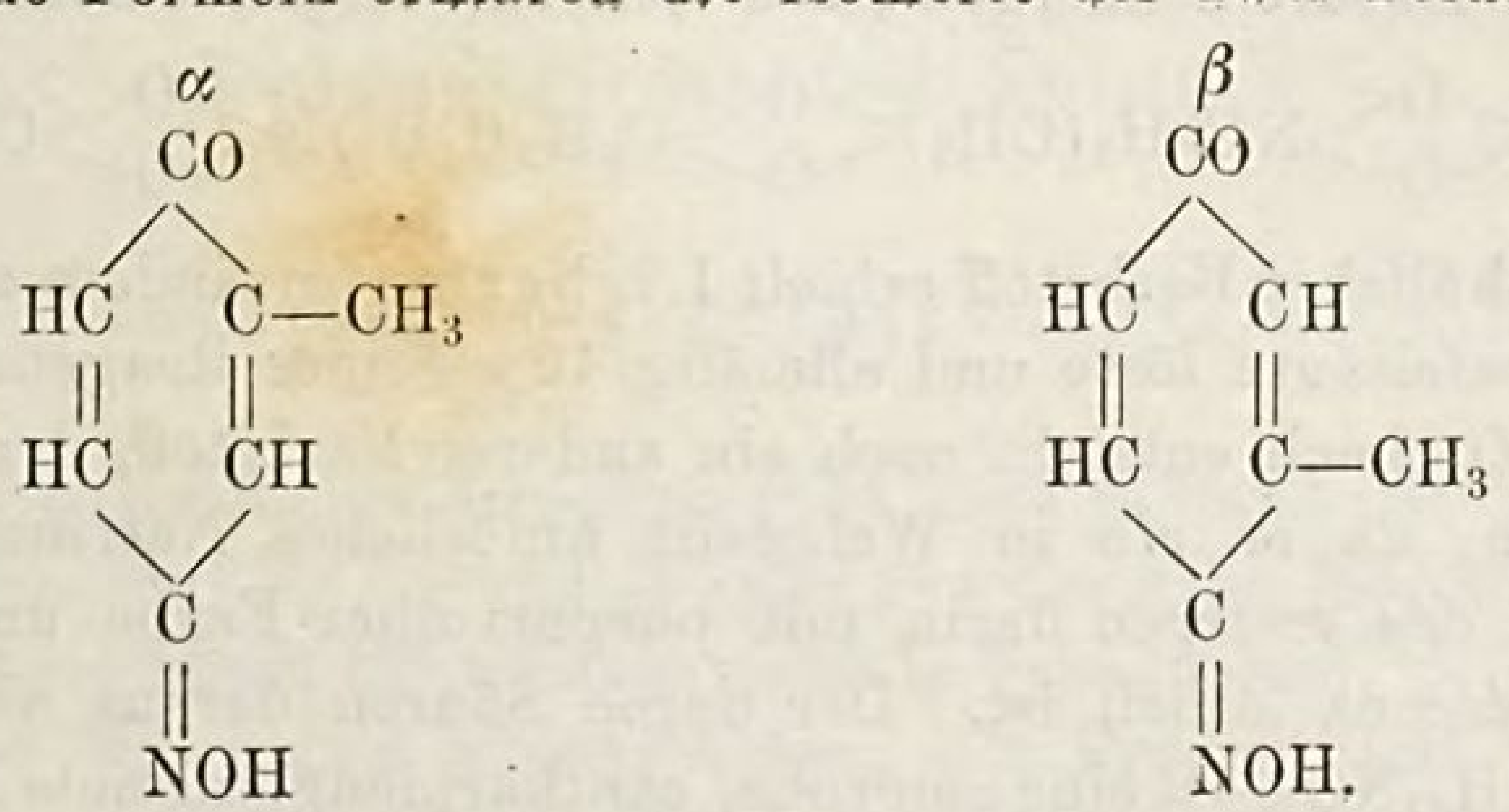
α-Toluchinonchlorimid, $C_6H_3(CH_3)O(NCl)$, entsteht dem Chinonchlorimid (§. 104) analog, wenn man eine concentrirte Chlorkalklösung zu einer verdünnten, salzsauren Lösung von γ-Amidorthokresol setzt, wobei sich die Flüssigkeit erst schön kirschroth färbt, welche Farbe dann in Eigelb umschlägt und das Chlorimid sich ausscheidet. Es krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln, welche bei 87^0 bis 88^0 schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Mit Wasser gekocht verflüchtigt es sich, wobei es sich zum Theil in α-Toluchinon und braunen, amorphen Körpern zersetzt. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt es Liebermann's Reaction [1]).

β-Toluchinonoxim oder Nitrosometakresol, $C_6H_3(CH_3)O(NOH)$, ist durch Kochen von Nitrosodimethylmetatoluidin erhalten worden; es ist etwas löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen Nädelchen und aus Aether oder Essigsäure in dicken Nadeln oder Prismen, welche sich bei 140^0 bis 150^0 zersetzen.

β-Toluchinoximacetat, $C_6H_3(CH_3)O(NO.C_2H_3O)$, erhält man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die vorhergehende Verbindung; es krystallisirt aus Weingeist in schönen Prismen, welche bei 92^0 schmelzen.

β-Toluchinonoxim giebt Liebermann's Reaction in ausgezeichneter Weise; Salpetersäure oxydirt es zu Trinitrometakresol [2]).

Folgende Formeln erklären die Isomerie der zwei Toluchinonoxime:

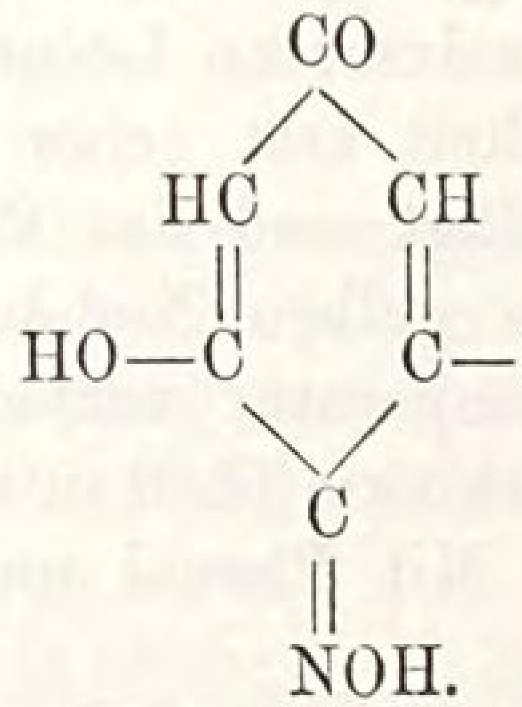


Parakresol bildet keine Nitrosoverbindung oder Chinonoxim, da die Parastelle durch Methyl besetzt ist.

Hydroxytoluchinonoxim, $C_6H_2(CH_3)(OH)O(NOH)$. Diese Verbindung, welche auch Nitrosoorcin genannt wird, erhält man, in-

1) Hirsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1514. 2) Wurster u. Riedel, ibid. 12, 1799.

dem man eine Lösung von 12 g Orcin und 4 g Aetznatron zur Syrupdicke eindampft und nach dem Erkalten 12 g Amylnitrit unter Umrühren nach und nach zusetzt, worauf man gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine in Wasser gelöste Probe mit Schwefelsäure einen rothen Niederschlag giebt. Man löst dann die Schmelze in Wasser und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Nitrosoorcin krystallisirt aus Alkohol in kleinen dunkelrothen Prismen, welche sich bei 110°, ohne zu schmelzen, schwarz färben [1]). Es hat folgende Constitution:



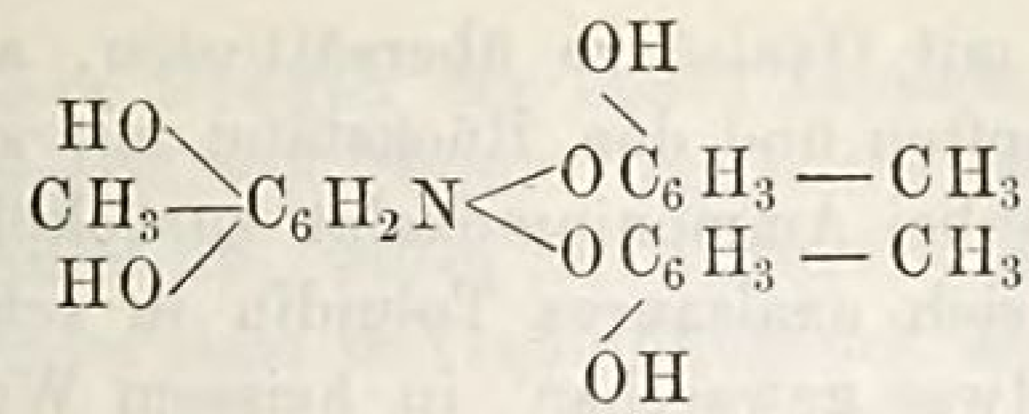
Azoorcin, $C_{14}H_{11}NO_3$, erhielt Weselsky durch Einwirkung seines Reagens auf eine ätherische Orcinlösung [2]); dasselbe entsteht auch, wenn man Orcin mit Nitrosoorcin und Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt (Brunner und Krämer). Es krystallisirt in kleinen, braunrothen Prismen, welche sich in Alkalien mit intensiver Purpurfarbe lösen; aus dieser Lösung, welche eine prachtvolle, orangerothe Fluorescenz zeigt, fällen es Säuren als scharlachrothes Pulver.

Seine Bildung ist vollständig analog dem des Azoresorcins, $C_{12}H_9NO_4$ (§. 108); es ist aber nicht mit letzterem homolog. Jedenfalls entsteht zuerst die homologe Verbindung $C_{14}H_{13}NO_4$, welche unter Wasserabspaltung in Azoorcin übergeht, das vielleicht folgende Constitution hat:

$$CH_3\,.\,C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}NC_6H_2(CH_3){<}^{O}_{O}{>}C_6H_2(CH_3)N{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\,.\,CH_3.$$

Einen ähnlichen Farbstoff erhielt Liebermann, indem er 10 g Orcin in 10 g Schwefelsäure löste und allmälig 40 g seines Reagens $C_{14}H_{13}NO_4$, zusetzte [3]). Zugleich entsteht noch ein anderer Farbstoff, den man leicht trennen kann, da er ein in Weingeist unlösliches Natriumsalz bildet, während das des ersteren darin mit purpurrother Farbe und zinnoberrother Fluorescenz löslich ist. Der durch Säuren daraus abgeschiedene Farbstoff, $C_{21}H_{21}NO_6$, ist eine amorphe, cantharidenglänzende Masse, deren wässerige, alkalische Lösung braunroth fluorescirt. Die Bildung dieser Verbindung entspricht ganz der von Liebermann's Phenolfarbstoff, und ihre Constitution ist demnach die folgende:

[1]) Brunner und Krämer, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1879. [2]) Ibid. 7, 439. [3]) Ibid. 7, 1110.



Der zweite Farbstoff, $C_{21}H_{21}NO_7$, ist ein Oxydationsproduct des vorigen, dem er gleicht; aber seine violette, alkalische Lösung fluorescirt nicht (Brunner und Krämer).

Trihydroxytoluole, $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$.

(239) Methylpyrogallol oder Methylpyrogallussäure ist die einzig bekannte Verbindung dieser Gruppe. Ihr Dimethyläther findet sich neben denen des Pyrogallols und Propylpyrogallols in dem in Alkalien löslichen, zwischen 255° bis 270° siedenden Theile des Buchenholztheerkreosots. Um sie zu trennen, erhitzt man das Gemisch mit Benzoylchlorid und trennt die Benzoësäureester durch fractionirte Krystallisation, worauf man sie mit alkoholischem Kali zersetzt.

Methylpyrogalloldimethyläther, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2OH$, ist krystallinisch, schmilzt bei 36° und siedet bei 265°. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erhält man Methylpyrogallol, das der Pyrogallussäure gleicht und beim Erhitzen in Nadeln sublimirt, die bei 129° schmelzen. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol braun gefärbt, und seine alkalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft [1]).

Amidoderivate des Toluols.

Amidotoluole oder Toluidine, $C_6H_4(CH_3)NH_2$.

(240) Die Geschichte derselben geht Hand in Hand mit der der Nitrotoluole. Indem Hofmann und Muspratt das rohe Nitrotoluol wiederholt mit weingeistigem Schwefelammonium behandelten, dann, um noch unverändertes Nitrotoluol abzuscheiden, das Product mit Wasser und Salzsäure vermischten und die durch Eindampfen von Alkohol befreite Flüssigkeit mit Aetzkali destillirten, erhielten sie eine ölige Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Für diese neue organische Base schlugen sie den Namen Toluidin vor. Das dabei erhaltene wässerige Destillat enthielt, neben Ammoniak, noch eine nicht unbeträchtliche Menge der Base in Lösung, weshalb sie

[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1371.

das ganze Destillat mit Oxalsäure übersättigten, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampften und den Rückstand mit siedendem absolutem Alkohol auszogen, wobei Ammoniumoxalat zurückblieb. Beim Erkalten der Lösung schied sich oxalsaures Toluidin in schönen, weissen Krystallen ab, welche etwas gewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit einer concentrirten Kalilösung zersetzt wurden. Das sich ausscheidende Oel erstarrte beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse von reinem Toluidin, dessen Eigenschaften Hofmann und Muspratt genau untersuchten.

Nach der Entdeckung der Anilinfarben wurden Anilin und Toluidin oder vielmehr ein Gemisch derselben, welches Anilinöl genannt wird, im Grossen dargestellt. In demselben fand Rosenstiehl eine mit dem gewöhnlichen Toluidin isomere flüssige Base, welche er Pseudotoluidin nannte. Wie schon bei Nitrotoluol angegeben wurde, bilden sich beim Nitriren des Toluols die drei isomeren Nitrotoluole in wechselnder Menge. Wendet man concentrirte Salpetersäure an und kühlt nicht ab, so entsteht vorwiegend Paranitrotoluol, welches bei der Reduction das feste, von Hofmann und Muspratt erhaltene Paratoluidin liefert. Wendet man eine schwächere Säure an und kühlt ab, so entsteht mehr Orthonitrotoluol, dem das Pseudotoluidin seine Entstehung verdankt; ausserdem bildet sich immer eine kleine Menge von Metanitrotoluol.

Die Toluidine werden im Grossen dargestellt; am leichtesten rein erhält man die Paraverbindung, da die Reindarstellung des Paranitrotoluols keine Schwierigkeit bietet; dagegen gelingt es nur schwer, im Grossen ein von Paranitrotoluol freies Orthonitrotoluol zu erhalten, weshalb das gewöhnliche käufliche Orthotoluidin stets etwas der Paraverbindung neben Metatoluidin und häufig auch etwas Anilin enthält.

Die Menge des Paratoluidins in einer solchen Mischung lässt sich leicht ermitteln, indem man die verschiedene Löslichkeit der Oxalate in Aether benutzt; es erfordert nämlich bei 15⁰ zur Lösung:

Saures Paratoluidinoxalat . . .	6660	Thle. Aether
Saures Orthotoluidinoxalat . . .	200	„ „

Man löst 0·2 g des Gemisches in 80 g Aether und titrirt mit einer Lösung von 1·062 g Oxalsäure in 250 ccm Aether, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter der Lösung entspricht 0·005 g Paratoluidin [1]). Das Ende der Reaction erkennt man am besten, indem man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit wirft, welches dann roth gefärbt wird, indem sich saures Orthotoluidinoxalat bildet. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn man zur Lösung der Basen einen Ueberschuss der Oxalsäurelösung setzt, vom ausgeschiedenen Salze abfiltrirt, den Aether verdunstet, den Rückstand in wenig Wasser löst und die Oxalsäure mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge bestimmt [2]).

1) Rosenstiehl, Ann. Chim. Phys. (1872) 26, 249. 2) Lorenz, Ann. Chem. Pharm. 172, 190.

Will man grössere Mengen der Basen trennen, so setzt man eine dem Paratoluidin äquivalente Menge Oxalsäure oder Schwefelsäure zu und destillirt mit Dampf ab, wobei nur Orthotoluidin übergeht und das Paratoluidin als stärkere Base in Verbindung mit der Säure zurückbleibt (Rosenstiehl).

Ihle löst die Basen in Aether, fällt mit einer ätherischen Oxalsäurelösung und nimmt von Zeit zu Zeit eine Probe heraus, welche er mit Acetylchlorid versetzt. Das Product wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und der Schmelzpunkt bestimmt. Da Acetparatoluid bei 145° und Acetorthotoluid schon bei 107° schmilzt, kann man so leicht erkennen, wenn alles Paratoluidin entfernt ist [1]).

Bindschedler giebt folgende Vorschrift für ein Gemisch von 30 Proc. Paratoluidin und 70 Proc. Orthotoluidin, welches im Handel unter dem Namen „*Aniline lourde spéciale*“ vorkommt. Man löst 2·5 kg Oxalsäure in 25 Liter kochendem Wasser, setzt 6 Liter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·15 zu und giesst 10 kg des Basengemisches langsam ein, worauf man zum Kochen erhitzt und dann unter beständigem Umrühren auf 60° erkalten lässt. Der krystallinische Niederschlag wird rasch abfiltrirt, ausgepresst und mit wenig Wasser gewaschen; er besteht aus reinem Paratoluidinoxalat. Zum Filtrat setzt man 2 kg Oxalsäure und erhält eine Fällung der gemischten Oxalate; erzeugt Oxalsäure in der Mutterlauge keinen weiteren Niederschlag, so destillirt man mit Natronlauge und erhält Orthotoluidin, das nur Spuren von Anilin und eine sehr geringe Menge von Paratoluidin enthalten kann [2]).

Eine andere Trennungsmethode, welche Leo Levy patentirt hat, beruht auf dem Verhalten der salzsauren Basen gegen phosphorsaures Natron. Salzsaures Anilin giebt folgende Reaction:

$$Na_2HPO_4 + 2\,C_6H_5NH_3Cl = 2\,NaCl + (C_6H_5.NH_3)_2HPO_4.$$

Salzsaures Paratoluidin verhält sich ebenso, nicht aber Orthotoluidin, welches 80 Proc. freie Base und 20 Proc. saures Phosphat liefert:

$$1)\quad C_7H_7.NH_2.ClH + Na_2HPO_4 = C_7H_7.NH_2 + NaH_2PO_4 + NaCl.$$

$$2)\quad C_7H_7.NH_3Cl + NaH_2PO_4 = (C_7H_7.NH_3)H_2PO_4 + NaCl.$$

Man versetzt demnach das Gemisch der Chlorhydrate mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron, bringt den gebildeten Krystallbrei durch Erwärmen in Lösung und hebt das aufschwimmende Orthotoluidin ab. Beim Erkalten krystallisiren die Phosphate des Anilins und Paratoluidins vollständig aus, während das des Orthotoluidins in Lösung bleibt. Das Natriumphosphat wird beim Abscheiden der Basen wiedergewonnen; statt seiner kann man auch Natriumarsenat anwenden [3]).

Ein anderes Verfahren zur Abscheidung von Orthotoluidin aus Anilinöl mittelst der Nitrate hat L. Schad beschrieben [4]).

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 14, 449. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 448. [3]) Ibid. 16, 980. [4]) Ibid. 6, 1361.

(241) Orthotoluidin, welches Rosenstiehl entdeckt hat[1]), bildet sich bei der Reduction des Orthonitrotoluols und der Destillation von Paramidotoluylsäure mit Kalk [2]). Es ist eine farblose, dem Anilin ähnliche Flüssigkeit, welche sich an der Luft und am Lichte leicht bräunt, bei 198·5° siedet, bei 20·2° das specif. Gewicht 1·003 hat und bei — 20° nicht erstarrt.

Löst man es in Schwefelsäuremonohydrat und setzt eine Lösung von Chromtrioxid in Schwefelsäure von derselben Concentration hinzu, so entsteht eine blaue Färbung, welche auf Zusatz von Wasser in ein beständiges Rothviolett übergeht. Fügt man etwas Salpetersäure zur schwefelsauren Lösung, so färbt sie sich orange bis braun und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. Eine Lösung der Base in Aether mit dem gleichen Raumtheile Wasser versetzt, giebt mit etwas Chlorkalklösung eine gelbe bis braune Färbung der unteren Schicht. Giesst man nun den Aether ab und schüttelt mit wenig verdünnter Schwefelsäure, so nimmt er eine beständige rothviolette Färbung an (Lorenz).

Von seinen Isomeren unterscheidet sich das Orthotoluidin ferner dadurch, dass es in Gegenwart von etwas Paradiamidobenzol mit Eisenchlorid eine grüne Färbung giebt. Diese Reaction ist so empfindlich, dass eine Lösung, welche 1 in 10000 enthält, sich noch ziemlich intensiv färbt und selbst bei zehnfach stärkerer Verdünnung wird die Färbung noch sichtbar [3]). Alles Anilin des Handels giebt diese Reaction und auch das durch Destillation von Indigo mit Aetzkali erhaltene, welches man früher für chemisch rein hielt, bis Rosenstiehl nachwies, dass es etwas Orthotoluidin enthält.

Die Salze des Orthotoluidins sind von Beilstein und Kuhlberg untersucht worden.

Salzsaures Orthotoluidin, $C_7H_9N, ClH + H_2O$, bildet weisse Krystallschuppen, von denen sich 37·4 Theile bei 15·5° in 100 Theilen Wasser lösen; in Weingeist ist es noch leichter löslich.

Bromwasserstoffsaures Orthotoluidin, C_7H_9N, BrH, krystallisirt sehr leicht in grossen, rhombischen Prismen; ebenso das Jodhydrat, welches von viel Wasser theilweise zersetzt wird [4]).

Schwefelsaures Orthotoluidin, $(C_7H_9N)_2H_2SO_4$, bildet kleine Krystalle, die sich an der Luft violett bis grün färben; 100 Theile Wasser von 22° lösen 7·8 Theile; in Alkohol ist es schwer löslich.

Salpetersaures Orthotoluidin, $C_7H_9N.HNO_3$, krystallisirt in Blättchen; 100 Theile Wasser von 19·2° lösen 10·01 Theile.

Oxalsaures Orthotoluidin krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen; 100 Theile Wasser lösen 2·38 Theile bei 21°.

[1]) Zeitschr. Chem. [2] 4, 557. [2]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 75. [3]) Monnet, Reverdin u. Nölting, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 2278; siehe auch Reinhardt u. Städel, ibid. 15, 29. [4]) Städel, ibid. 16, 28.

Methylorthotoluidin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)H$, bildet sich durch eintägiges Erhitzen von 750 g Orthotoluidin, 400 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure auf 200⁰ bis 220⁰. Um aus dem Producte die reine Base abzuscheiden, destillirt man mit Wasserdampf, löst je 100 g in 120 g Salzsäure und 300 g Wasser, worauf man eine concentrirte Lösung von 40 g Natriumnitrit unter guter Abkühlung und Umschütteln zusetzt. Das gebildete Methylorthotolylnitrosamin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)NO$, welches dem Methylnitrosoanilin sehr ähnlich ist, wird der Flüssigkeit sofort durch Aether entzogen und mit Zinn und Salzsäure reducirt, worauf man Natronlauge zusetzt und mit Wasserdampf destillirt.

Methylorthotoluidin ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft schnell violettbraun färbt und bei 207⁰ bis 208⁰ siedet[1]).

Dimethylorthotoluidin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$, erhielt Thomsen zuerst durch Destillation von Trimethyltolylammoniumhydroxid; es entsteht auch, neben anderen Producten, wenn man Trimethylphenylammoniumjodid auf 220⁰ bis 230⁰ erhitzt[2]). Man erhält es leicht rein durch zweitägiges Erhitzen von 750 g Orthotoluidin, 670 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure und wiederholte Rectification des Products (Monnet, Reverdin und Nölting). Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche eigenthümlich aromatisch riecht und bei 183⁰ siedet.

Trimethylorthotolylammoniumjodid, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_3J$, entsteht durch wiederholte Einwirkung von Methyljodid auf Orthotoluidin[3]) und krystallisirt in grossen Nadeln, welche an der Luft eine schwache Purpurfarbe annehmen.

		Siedepunkt
Aethylorthotoluidin, $C_7H_9N(C_2H_5)H$,	flüssig . .	213⁰ bis 214⁰
Diäthylorthotoluidin[4]), $C_7H_9N(C_2H_5)_2$	„ . .	208⁰ bis 209⁰

Phenylorthotolylamin, $C_6H_5.NH(C_7H_7)$, entsteht neben Diphenylamin und Diorthotolylamin, wenn Orthotoluidin mit salzsaurem Anilin auf 280⁰ erhitzt wird[5]). Es ist ein krystallinischer Körper, welcher bei 41⁰ schmilzt, bei 297⁰ bis 299⁰ siedet und mit Salpetersäure eine violettblaue Färbung giebt.

Diorthotolylamin, $(C_7H_7)_2NH$, ist eine bei 304⁰ bis 308⁰ siedende Flüssigkeit.

Acetorthotoluid, $C_7H_7.N(C_2H_3O)H$, bildet lange Nadeln, schmilzt bei 107⁰ und siedet bei 296⁰; 100 Theile Wasser lösen 0·86 bei 19⁰ (Beilstein und Kuhlberg).

[1]) Monnet, Reverdin und Nölting, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 2278; siehe auch Reinhardt u. Städel, ibid. 16, 29. [2]) Hofmann, ibid. 10, 1585. [3]) Thomsen, ibid. 10, 1586. [4]) Städel u. Reinhardt, loc. cit.; Norton, Amer. chem. Journ. 7, 118. [5]) Girard und Willm, Bull. soc. chim. 25, 248.

Orthotolylcarbamid, $(C_7H_7)NH.CO.NH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures Orthotoluidin; es ist nicht in kaltem, mässig in heissem Wasser und leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in Blättchen, welche bei 185° schmelzen [1]).

Diorthotolylcarbamid, $(C_7H_7)_2NCO.NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Orthotoluidin, oder wenn man letzteres mit Harnstoff erhitzt [2]), sowie auch durch Erhitzen seines Chlorhydrats mit Cyanamid auf 100° [3]). Es ist in Wasser nicht, in Weingeist schwer löslich und krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 243° schmelzen.

Orthotolylcarbimid oder Orthotolylisocyanat, $CON.C_6H_4.CH_3$. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Orthotoluidin entsteht Orthotolylurethan, $NH(C_7H_7)CO.OC_2H_5$, das bei 46° schmelzende Krystalle bildet [4]) und beim Erhitzen mit Phosphorpentoxid in das Isocyanat übergeht, welches eine heftig riechende Flüssigkeit ist, die bei 186° siedet (Girard). Wasser zersetzt es unter Bildung von Ditolylcarbamid.

Orthotolylthiocarbamid, $(C_7H_7)HN(CS)NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Orthotolylsenföl; es schmilzt bei 155° und ist leicht in siedendem Wasser löslich [5]).

Diorthotolylthiocarbamid, $(C_7H_7.NH)_2CS$, erhält man durch Einwirkung von Orthotoluidin auf Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung [6]). Es krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln, welche bei 158° schmelzen.

Orthotolylthiocarbimid, $CSN.C_6H_4.CH_3$, oder Orthotolylsenföl, bildet sich beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit rauchender Salzsäure. Es ist eine stark lichtbrechende, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 239° siedet (Girard).

Mit Anilin verbindet es sich zu Phenylorthotolylthiocarbamid, $(C_6H_5)NH(CS)NH(C_7H_7)$, welches auch aus Orthotoluidin und Phenylsenföl erhalten wird (Staats), lange, bei 139° schmelzende Nadeln bildet und von Salzsäure in Anilin und Tolylsenföl gespalten wird.

(242) Metatoluidin wurde von Beilstein und Kuhlberg durch Reduction des Metanitrotoluols erhalten [7]), was am besten durch Zinndichlorid und Salzsäure geschieht (Cosack). Nach Widmann entsteht es auch, wenn Metanitrobenzylenchlorid, $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$, welches man durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Metanitrobenzaldehyd erhält, mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt [8]).

[1]) Cosack, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1089. [2]) Girard, ibid. 6, 444. [3]) Berger, ibid. 12, 1859. [4]) Lachmann, ibid. 12, 1349; Neville und Winther, ibid. 12, 2324. [5]) Staats, ibid. 13, 135. [6]) Girard, ibid. 4, 985; Berger, ibid. 12, 1854. [7]) Ann. Chem. Pharm. 156, 83. [8]) Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 676; 14, 2583; s. auch ibid. 14, 1403.

Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 25° das specif. Gewicht 0·998 hat, sich an der Luft braun färbt und verharzt (Lorenz), bei 197° siedet und bei — 13° noch nicht erstarrt. Löst man es in Schwefelsäuremonohydrat und setzt eine schwefelsaure Lösung von Chromtrioxid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun, wird beim gelinden Erwärmen klar bräunlich, auf Zusatz von wenig Wasser grünlichgelb und von mehr farblos. Fügt man etwas Salpetersäure zu der ursprünglichen Lösung, so tritt sofort eine röthliche Färbung ein, welche rasch durch intensives Blutroth in missfarbenes Dunkelroth übergeht und auf Zusatz von Wasser sich in Orange ändert. Wenn man eine Lösung der Base in gleichen Raumtheilen Aether und Wasser mit etwas Chlorkalklösung versetzt, so wird die wässerige Schicht trübe bräunlichgelb und der Aether nimmt einen röthlichen Schimmer an; giesst man ihn ab und schüttelt im Wasser und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so färbt sich das Wasser schwach violett.

Die Salze des Metatoluidins sind von Lorenz untersucht worden[1]).

Salzsaures Metatoluidin, $C_7H_9N.ClH$, krystallisirt aus der sehr concentrirten, wässerigen Lösung in rosettenförmig gruppirten, dünnen Blättchen und aus Weingeist in blassrothen, dünnen Schuppen.

Schwefelsaures Metatoluidin, $(C_7H_9N)_2SO_4H_2$, krystallisirt in schwach röthlich gefärbten, durchsichtigen, strahlig gruppirten, langen Nadeln, welche nicht in Aether, schwer in Weingeist, leichter in Wasser löslich sind, von dem bei 14° 100 Theile 6·25 Theile lösen.

Salpetersaures Metatoluidin, C_7H_9N, NO_3H, krystallisirt in blassrothen, grossen, dicken, rhombischen Tafeln, von denen sich bei 15·5° 16·42 Theile in 100 Wasser lösen; noch leichter löst es sich in Alkohol, aber nur wenig in Aether.

Saures oxalsaures Metatoluidin, $C_7H_9N.C_2O_4H_2$, bildet feine, seideglänzende, zu grossen Warzen vereinigte Nadeln, welche in Aether, Weingeist und Wasser schwer löslich sind; 100 Theile des letzteren lösen 2·65 Theile bei 13°. Erwärmt man seine Lösung mit Metatoluidin, so scheidet sich das Salz, $(C_7H_9N)_3(C_2O_4H_2)_2$, in über einander geschobenen, rhombischen Blättern ab, welche noch schwerer löslich als das einfachsaure Salz sind. Mischt man warme, weingeistige Lösungen von Oxalsäure und überschüssigem Metatoluidin, so scheiden sich beim Erkalten zarte, rhombische Blättchen in solcher Menge aus, dass die Flüssigkeit zu einer Gallerte gesteht. Dieselben scheinen wasserhaltiges, normales Salz zu sein. Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen besitzen sie das Ansehen des Cholesterins; von Wasser werden sie kaum benetzt, und erwärmt man sie anhaltend damit, so zerfallen sie in das saure Salz und die freie Base.

Methylmetatoluidin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)H$, entsteht neben Dimethylmetatoluidin durch Einwirkung von Methyljodid auf die primäre

[1]) Ann. Chem. Pharm. **172**, 177.

Base. Das Product wird mit Aether ausgezogen und durch Zusatz von Schwefelsäure das nicht angegriffene Metatoluidin entfernt, worauf man Alkali zusetzt, den Aether abdestillirt und das rückständige Oel nach dem Trocknen mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Man destillirt dann, wobei zuerst Essigsäure und ihr Anhydrid, dann Dimethyltoluidin und über 250° Methylacetoluid übergeht, was man durch wiederholte Rectification reinigt, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dann das reine Methylmetatoluidin abscheidet, welches eine farblose Flüssigkeit ist, die eigenthümlich aromatisch riecht und bei 206° bis 207° siedet.

Dimethylmetatoluidin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$, siedet bei 215° (Wurster und Riedel) und riecht eigenthümlich, verschieden von seinen Isomeren, eher an Dimethylanilin erinnernd [1]).

Nitrosodimethylmetatoluidin, $C_6H_3NO(CH_3)N(CH_3)_2$, bildet sich auf Zusatz einer Lösung von Natriumnitrit zu einer abgekühlten, salzsauren Lösung von Dimethylmetatoluidin. Das so erhaltene Hydrochlorat krystallisirt aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in hellgelben bis grünlichgelben Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Durch Zusatz von Natriumcarbonat erhält man die freie Base, welche aus Aether in grünen Blättchen oder langen Nadeln krystallisirt, die bei 92° schmelzen. Aus einer mit Ligroïn versetzten Chloroformlösung krystallisirt es in moosgrünen Nadeln, und aus Benzol scheidet es sich in grossen, dunkelgrünen Krystallen, welche Krystallbenzol enthalten, das sie an der Luft verlieren und dabei ihre Farbe und Glanz einbüssen. Alle diese Lösungen sind intensiv grün gefärbt. Krystallisirt man es aus heissem Wasser um, so erhält man grüne, glänzende Blättchen.

Mit Anilin, Orthotoluidin u. s. w. bildet es tief stahlblaue Verbindungen, wie das Nitrosodimethylanilin, und wie letzteres giebt es in der Kälte Liebermann's Reaction nicht. Siedende, verdünnte Natronlauge verwandelt es in Nitrosokresol; Kaliumpermanganat oxydirt es zu Nitrodimethylmetatoluidin, $C_6H_3NO_2(CH_3)N(CH_3)_2$, das in langen, gelben Nadeln krystallisirt, welche bei 84° schmelzen. Zinn und Salzsäure reducirt es zu Dimethyldiamidotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)N(CH_3)_2$.

Da die beiden isomeren Dimethyltoluidine keine Nitrosoverbindungen geben, so kann man leicht die Gegenwart von Metatoluidin im Orthotoluidin nachweisen und annähernd seine Menge bestimmen, indem man die salzsauren Salze darstellt, die grösste Menge des salzsauren Orthotoluidins durch Krystallisiren entfernt, die Mutterlauge zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Methylalkohol erhitzt; aus den so erhaltenen Dimethyltoluidinen stellt man dann direct das schwer lösliche, salzsaure Nitrosodimethylmetatoluidin dar. Man kann auch, da die Orthobase bei 183° und die Metabase bei 215° siedet, dieselben durch fractionirte Destillation trennen [2]).

[1]) Nölting, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2278. [2]) Wurster u. Riedel, ibid. **12**, 1796.

Metaditolylamin, $(C_6H_4.CH_3)_2NH$, entsteht, wenn man Metatoluidin mit seinem Hydrochlorat erhitzt. Es ist eine dicke, ölige, hellgelbe Flüssigkeit, welche sich an der Luft braun färbt und bei 319° bis 320° siedet [1]).

Acetmetatoluid, $C_6H_4(CH_3)N(C_2H_3O)H$, krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 65·5° schmelzen und bei 303° sieden. 100 Theile Wasser von 13° lösen 0·44 Theile (Beilstein und Kuhlberg).

Metatolylcarbamid, $(C_6H_4.CH_3)HN.CO.NH_2$, ist aus salzsaurem Metatoluidin und Kaliumcyanat erhalten worden; es krystallisirt aus Wasser in Blättchen und aus heissem Alkohol in Tafeln und Nadeln, welche bei 142° schmelzen.

Dimetatolylcarbamid, $CO(NH.C_7H_7)_2$. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Metatoluidin entsteht Metatolylurethan, $(C_7H_7)HN.CO.OC_2H_5$, eine Flüssigkeit, welche, wenn man sie im feuchten Zustande destillirt, in Alkohol, Kohlendioxid und Dimetatolylharnstoff zerfällt, welcher aus heissem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt, die bei 217° schmelzen (Cosack [2]).

Metatolylthiocarbamid, $(C_7H_7)HN.CS.NH_2$, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Metatolylthiocarbimid. Es ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer und in heissem mässig löslich und krystallisirt in sternförmig vereinigten Prismen, welche bei 103° schmelzen [3]).

Dimetatolylthiocarbamid, $CS(NH.C_7H_7)_2$, bildet sich beim längeren Erhitzen einer weingeistigen Lösung von Metatoluidin mit Kohlendisulfid. Es krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, welche kaum in siedendem Wasser, aber leicht in Weingeist löslich sind und bei 122° schmelzen.

Metatolylthiocarbamid oder Metatolylsenföl, $CSN(C_6H_4.CH_3)$, entsteht beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit concentrirter Salzsäure. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 244° siedet und den charakteristischen Geruch der Senföle in hohem Grade besitzt (Weith und Landolt).

(243) Paratoluidin entsteht, ausser durch Reduction von Paranitrotoluol, auch wenn salzsaures Methylanilin einen Tag lang auf 350° erhitzt wird; jodwasserstoffsaures Methylanilin dagegen giebt ein flüssiges Toluidin [4]), vielleicht Orthotoluidin. Ferner bildet es sich beim Erhitzen von Parakresol mit Zinkchloridammoniak auf 300° [5]). Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus heissem,

1) Cosack, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1088. 2) Ibid. und **12**, 1450. 3) Weith u. Landolt, ibid. **8**, 715. 4) Hofmann, ibid. **5**, 720. 5) Buch, ibid. **14**, 2345; **17**, 2637.

verdünntem Weingeist in grossen, farblosen Blättern, welche eigenthümlich aromatisch, dem Anilin ähnlich riechen und bei 45⁰ schmelzen. Nach Hofmann und Muspratt siedet es bei 198⁰, nach Städeler aber bei 204⁰ bis 206⁰ [1]). Löst man es in Schwefelsäuremonohydrat und setzt eine Lösung von Chromtrioxid in Säure derselben Concentration hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit nur gelblich. Ein Tropfen Salpetersäure bewirkt in der ursprünglichen Lösung eine blaue Färbung, welche bald in Violett, Roth und zuletzt in Braun übergeht (Lorenz); bei Gegenwart von Anilin oder Orthotoluidin entsteht keine blaue, sondern eine blutrothe Färbung. Mit Chlorkalklösung liefert reines Paratoluidin keine Farbenreaction; um die Gegenwart von Anilin in Paratoluidin zu erkennen, löst man in Aether, setzt einen gleichen Raumtheil Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung zu. Ist Anilin zugegen, so färbt sich der Aether beim Umschütteln blau (Rosenstiehl).

Die Salze des Paratoluidins sind von Hofmann und Muspratt und von Beilstein und Kuhlberg untersucht worden [2]).

Salzsaures Paratoluidin, C_7H_9N, HCl, krystallisirt in weissen Schuppen, welche sich an der Luft färben. 100 Theile Wasser lösen 22·9 Theile bei 11⁰ und 100 Theile Alkohol von 89 Procent 25 Theile bei 17⁰.

Bromwasserstoffsaures Paratoluidin, C_7H_9N, BrH, krystallisirt in weissen Blättern, wie auch das Hydrojodat (Reinhardt und Städel).

Schwefelsaures Paratoluidin, $(C_7H_9N)_2SO_4H_2$, bildet glänzende, schuppige Krystalle, von denen sich 5·06 Theile in 100 Theilen Wasser von 22⁰ lösen; in Weingeist ist es noch weniger löslich.

Salpetersaures Paratoluidin, C_7H_9N, HNO_3, krystallisirt beim raschen Erkalten der Lösung in grossen, rhombischen Tafeln; bei langsamer Krystallisation bilden sich lange, durchsichtige Spiesse oder Nadeln. 100 Theile Wasser von 23·5⁰ lösen 17·7 Theile; in Weingeist ist es noch leichter löslich.

Saures oxalsaures Paratoluidin, $C_7H_9N, C_2O_4H_2$, krystallisirt in rhombischen Nadeln oder Prismen, von denen sich 0·87 in 100 Theilen Wasser bei 14⁰ lösen; Alkohol nimmt noch weniger auf.

Paratoluidinphenat, C_7H_9N, C_6H_6O, krystallisirt aus Petroleumäther in langen Nadeln, welche bei 31·1⁰ schmelzen [3]).

Methylparatoluidin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)H$, bildet sich beim Einleiten von Methylchlorid in erhitztes Paratoluidin. Das Product wird mit Aether ausgezogen, wobei das gebildete salzsaure Paratoluidin zurückbleibt. Das in Lösung gegangene, freie Paratoluidin wird durch ver-

[1]) Jahresber. 1865, 409. [2]) Ann. Chem. Pharm. **156**, 73. [3]) G. Dyson, Journ. chem. Soc. 1883, **1**, 468.

dünnte Schwefelsäure gefällt und der Aether verdunstet, wobei ein Gemisch von Methyltoluidin und Dimethyltoluidin zurückbleibt. Ersteres geht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Acetmethylparatoluid, $C_6H_4(CH_3)N(C_2H_3O)CH_3$, über, welches aus Aetheralkohol in grossen Blättern krystallisirt, welche bei 83⁰ schmelzen. Man erhält daraus reines Methylparatoluidin, indem man es mit Salzsäure kocht und das Chlorhydrat mit Natronlauge zersetzt [1]). Noch einfacher gewinnt man es aus seinem Nitrosamin, wie sein Isomeres in der Orthoreihe (Monnet, Reverdin und Nölting).

Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 208⁰ siedet.

Nitrosomethylparatoluidin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)NO$, krystallisirt aus Aetheralkohol in grossen, gut ausgebildeten Prismen, welche bei 54⁰ schmelzen.

Dimethylparatoluidin, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$, erhielt Thomsen, indem er Paratoluidin durch Einwirkung von Methyljodid in Trimethylparatolylammoniumjodid, $C_7H_7N(CH_3)_3J$, verwandelte, welches schöne weisse Krystalle bildet, und es mit Silberoxid in das Hydroxid überführt, welches bei der Destillation die Base lieferte [2]); sie ist eine Flüssigkeit, welche charakteristisch aromatisch riecht und bei 208⁰ siedet.

			Siedepunkt
Aethylparatoluidin	$C_7H_7N(C_2H_5)H$,	flüssig . .	217
Diäthylparatoluidin [3])	$C_7H_7N(C_2H_5)_2$	„ . .	229

Phenylparatoluidin oder Phenylparatolylamin, $C_7H_7N(C_6H_5)H$, erhielt Hofmann durch trockene Destillation des Toluidinblaus oder Tritolylrosanilins [4]) und de Laire, Girard und Chapoteau stellten es dann durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Toluidin oder von Toluidin mit salzsaurem Anilin dar. In beiden Fällen erhält man ein Gemisch von Diphenylamin, Phenyltoluidin und Ditolylamin, welche durch fractionirte Destillation nur schwer zu trennen sind [5]). Es entsteht auch, wenn man gleiche Molecüle Phenol und Paratoluidin oder Parakresol und Anilin mit überschüssigem Zinkchlorid 20 Stunden lang auf 260⁰ bis 300⁰ erhitzt [6]). Phenylparatoluidin krystallisirt leicht aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 87⁰ und siedet bei 334·5⁰. Seine Salze werden wie die des Diphenylamins durch Wasser zersetzt, und wie dieses giebt es mit concentrirter Salpetersäure eine schön blaue Färbung. Schmilzt man es mit Quecksilberchlorid, so entsteht ein prachtvoll violettblauer Farbstoff; ebenso mit Hexchloräthan.

Diparatolylamin, $(C_6H_4.CH_3)_2NH$, erhält man durch Erhitzen von Paratoluidin mit seinem Hydrochlorat auf 210⁰ bis 240⁰. Es bildet

[1]) Thomsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1582. [2]) Siehe auch Hübner, Tölle und Athenstädt, Ann. Chem. Pharm. **224**, 336. [3]) Morley und Abel, ibid. **93**, 313. [4]) Ibid. **132**, 291. [5]) Buch, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2634. [6]) Morley und Abel, Ann. Chem. Pharm. **140**, 347.

lange Nadeln, welche bei 79° schmelzen[1]), siedet bei 355° bis 360° und wird durch Salpetersäure gelb gefärbt. Seine Salze werden ebenfalls von Wasser zersetzt.

Diparatolylnitrosamin, $(C_6H_4.CH_3)_2N(NO)$, erhält man aus Ligroïn in goldgelben, rhombischen, hohlen Krystallen, welche bei 100° bis 101° schmelzen. Trägt man es vorsichtig in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, so erhält man Hexnitrodiparatolylamin, $[C_6H(NO_2)_3CH_3]_2NH$, welches in schön gelben, kleinen Pyramiden krystallisirt, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind und bei 258° schmelzen[2]).

Acetparatoluid, $C_6H_4(CH_3)N(C_2H_3O)H$, wurde zuerst von Riche und Bérard bei Darstellung des Anilinöls mittelst Eisen und Essigsäure beobachtet und dann durch wiederholte Destillation von Paratoluidin mit Essigsäure erhalten[3]). Arndt und Städeler erhielten es auf dieselbe Weise aus toluidinhaltigem Anilin und trennten es von dem zugleich gebildeten Acetanilid, indem sie das Gemisch in Essigsäure lösten und das schwerlösliche Acettoluid mit Wasser fällten[4]).

Acetparatoluid ist dimorph; beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in monoklinen Krystallen aus; beim Erkalten der warmen Lösung aber krystallisirt es in rhombischen Nadeln[5]). Es schmilzt bei 147°[6]) und siedet bei 307°[7]). 1000 Theile Wasser von 65° lösen 0·56 und von 22° 0·886 Theile.

Paratolylcarbamid, $(C_7H_7)NH.CO.NH_2$, erhielt Sell durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf schwefelsaures Toluidin[8]) und Steiner, neben Ditolylguanidin, indem er Paratoluidin mit Knallquecksilber zusammenbrachte[9]). Es ist leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in dicken Nadeln, welche bei 172° schmelzen[10]).

Diparatolylcarbamid, $(C_7H_7.NH)_2CO$, entsteht bei der Destillation der vorhergehenden Verbindung (Sell), oder wenn man sie mit Paratoluidin auf 150° bis 170° erhitzt[11]). Ferner bildet es sich, wenn man Carbonylchlorid in eine Lösung von Paratoluidin in Chloroform einleitet[12]). Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus heissem Alkohol in breiten, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln, welche bei 256° schmelzen.

Paratolylurethan oder Aethyltolylcarbamat, $(C_7H_7)NH(CO)OC_2H_5$, erhält man durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Paratoluidin in ätherischer Lösung. Es ist in Wasser un-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 446. [2]) Cosack, ibid. 13, 1092; Lehne, ibid. 13, 1544. [3]) Ann. Chem. Pharm. 129, 77. [4]) Chem. Centralbl. 1864, 707. [5]) Panebianco, Jahresber. 1878, 678. [6]) Hübner u. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 154, 302. [7]) Beilstein u. Kuhlberg, ibid. 156, 74. [8]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 126, 157. [9]) Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 519. [10]) Cosack, ibid. 12, 1450. [11]) Weith, ibid. 9, 821. [12]) Michler, ibid. 9, 710.

löslich und krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen Prismen, welche bei 52⁰ schmelzen.

Paratolylcarbimid, $CO.N.C_7H_7$, erhält man durch Destillation des Carbaminsäureesters mit Phosphorpentoxid als stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sehr heftig riecht, zu Thränen reizt und bei 185⁰ siedet [1]).

Paratolylthiocarbamid, $(C_7H_7)NH(CS)NH_2$, bildet sich beim Erhitzen von salzsaurem Paratoluidin mit Ammoniumthiocyanat [2]) und durch Vereinigung von Paratolylsenföl mit Ammoniak [3]). Es ist wenig löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen Tafeln oder dicken Nadeln, welche bei 182⁰ schmelzen.

Diparathiocarbamid, $(C_7H_7.NH)_2CS$, krystallisirt aus heissem Weingeist in grossen, zugespitzten Prismen, welche bei 176⁰ schmelzen [4]).

Parathiocarbamid oder Paratolylsenföl, $CS.N.C_7H_7$, erhielt Hofmann durch Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Phosphorpentoxid [5]). Um es darzustellen, erhitzt man Paraphenylthiocarbamid mit Schwefelsäure von 30 Proc. auf 160⁰ [6]). Es krystallisirt aus Aether in langen, weissen Nadeln, schmilzt bei 26⁰ und siedet bei 237⁰. Während seine beiden Isomeren den charakteristischen, stechenden Geruch der Senföle besitzen, riecht das Paratolylsenföl angenehm, dem Anisöl täuschend ähnlich.

Wie andere Thiocarbimide vereinigt es sich mit Ammoniak, den Aminen und den aromatischen Amidobasen zu zusammengesetzten Thioharnstoffen.

Halogensubstitutionsproducte der Toluidine.

(244) Von der grossen Anzahl derselben werden hier nur die Monosubstitutionsproducte zusammengestellt.

Chlortoluidine, $C_6H_3Cl(CH_3)NH_2$.

CH_3 :	NH_2 :	Cl		Schmelzpunkt	Siedepunkt
1	2	4	Blättchen [7])	29·5⁰	241⁰
1	3	4	dünne Blätter [8])	30⁰	230⁰

[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 656. [2]) Clermont und Wehrlin, Bull. Soc. chim. 26, 126. [3]) Staats, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 136. [4]) Sell, loc. cit.; Maly, Jahresber. 1869, 637. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1, 173. [6]) Liebermann und Natanson, Liebig's Ann. 207, 160. [7]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 81; 158, 337. [8]) Gattermann und Kaiser, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2599.

CH_3 : NH_2 : Cl				Schmelzpunkt	Siedepunkt
1	4	3	flüssig [1])	—	222°
1	4	2	Krystalle [2])	26°	237° bis 238·5°

Bromtoluidine, $C_6H_3Br(CH_3)NH_2$.

CH_3 : NH_2 : Br				Schmelzpunkt	Siedepunkt
1	2	3	flüssig [3])	—	—
1	2	4	Blätter [4])	32	253° bis 257°
1	2	5	Rhomboëder [5])	58	240°
1	3	4	Prismen [6])	32	—
1	3	5	„ [7])	36	255° bis 260°
1	3	6	„ [8])	78·5	240°
1	4	2	„ [9])	26	—
1	4	3	„ [10])	8	240°

Man kennt ausserdem Dibromtoluidine, welche Neville und Winther übersichtlich nebst den höheren Substitutionsproducten zusammengestellt haben [11]).

Jodtoluidine, $C_6H_3J(CH_3)NH_2$.

CH_3 : NH_2 : J				Schmelzpunkt	Siedepunkt
1	2	4	Nadeln [12])	49°	—
1	3	4	Blättchen [13])	189°	—

Nitrotoluidine, $C_6H_3(CH_3)NH_2(NO_2)$.

(245) Die beigefügten Zahlen bezeichnen die Stellung der Seitenketten in obiger Reihenfolge.

α-Orthonitroorthotoluidin (1 : 2 : 6) entsteht durch partielle Reduction des bei 60° bis 61° schmelzenden Orthodinitrotoluols. Es ist schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich, krystallisirt in langen,

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 153; Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1062. [2]) Lellmann, ibid. **17**, 534. [3]) Neville u. Winther, ibid. **13**, 1945. [4]) Körner, Zeitschr. Chem. 1869, 636; Hübner u. Wallach, Ann. Chem. Pharm. **154**, 298; Heynemann, ibid. **158**, 340; Hübner u. Roos, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 799. [5]) Wroblevsky; Grete, Ann. Chem. Pharm. **177**, 249. [6]) Neville und Winther, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 972. [7]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **192**, 203; Neville u. Winther. [8]) Wroblevsky; Neville und Winther. [9]) Neville u. Winther, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 418. [10]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 153. [11]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 419. [12]) Heynemann, loc. cit. [13]) Glassner, ibid. **8**, 561.

hellgelben Nadeln, welche bei 90⁰ bis 91⁰ schmelzen und wird durch Elimination des Amids in Orthonitrotoluol übergeführt [1]).

β-Orthonitroorthotoluidin (1:2:3) entsteht neben der folgenden Verbindung und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in prächtigen, orangegelben, zu Büscheln vereinigten Prismen, welche bei 97⁰ schmelzen. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Stickstofftrioxid wird es in Metanitrotoluol verwandelt [2]).

Metanitrorthotoluidin (1:2:5) erhält man durch Nitriren von Acetorthotoluid und Zersetzung des Products mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis. Es ist leicht in Weingeist und sehr schwer in kochendem Wasser löslich, aus dem es in kleinen, citronengelben Nadeln krystallisirt, welche bei 127⁰ bis 128⁰ schmelzen [3]). Erhitzt man es mit einer alkoholischen Lösung von Stickstofftrioxid, so erhält man Metanitrotoluol, und ersetzt man das Amid durch Brom, so entsteht Orthobrommetanitrotoluol, das man mittelst der Diazoreaction in Orthobromtoluol überführen kann.

Paranitrorthotoluidin (1:2:4). Wenn man das durch Erhitzen von Orthotoluidin mit Phtalsäureanhydrid erhaltene Phtalyltoluid nitrirt, so bilden sich zwei Mononitroverbindungen, von denen die, welche in kleinerer Menge auftritt, beim Zersetzen mit Ammoniak das oben erwähnte Orthonitrorthotoluidin liefert, die andere aber Paranitroorthotoluidin, welches bei 109⁰ schmilzt und durch die Diazoreaction in Paranitrotoluol übergeht (Städel). Dasselbe bildet sich auch, wenn man Orthotoluidin in 10 Theilen Schwefelsäure löst und zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit die berechnete Menge Salpetersäure mit dem doppelten Gewichte Schwefelsäure gemischt fügt. Das entsprechende Nitroacettoluid erhält man in ähnlicher Weise, wenn man Acetorthotoluid in 20 Theilen Schwefelsäure löst, nimmt man aber nur 4 Theile, so bildet sich neben ihm auch die Acetylverbindung des Metanitrorthotoluidins [4]).

α-Orthonitrometatoluidin (1:3:2) wird durch Nitriren von Acetmetatoluid und Zersetzung des Productes mit alkoholischer Kalilauge gewonnen. Es krystallisirt in feinen, safrangelben Nadeln, welche bei 132⁰ bis 134⁰ schmelzen. Durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure geht es in Orthonitrotoluol über (Beilstein und Kuhlberg).

β-Orthonitrometatoluidin (1:5:2) erhielt Limpricht aus dem entsprechenden Dinitrotoluol (§. 319). Es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Weingeist löslich, krystallisirt in röthlichgelben Nadeln und wird durch die Diazoreaction in Orthonitrotoluol übergeführt [5]).

[1]) Cunerth, Ann. Chem. Pharm. **172**, 223; Bernthsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 3016; Städel, Liebig's Ann. **225**, 384. [2]) Lellmann u. Würthner, Ann. Chem. Pharm. **228**, 239. [3]) Beilstein u. Kuhlberg, ibid. **158**, 345. [4]) Nölting und Collin, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 261. [5]) Ibid. **18**, 1401.

Orthonitroparatoluidin (1:4:2) erhielten Beilstein und Kuhlberg durch partielle Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols[1]). Hierbei entsteht, wenn man mit Ammoniumsulfid in der Kälte reducirt, nur diese Verbindung, erwärmt man aber, so bildet sich zugleich auch Paranitroorthotoluidin[2]). Am besten gewinnt man Orthonitroparatoluidin, wenn man 100 g Paratoluidin in 2000 g concentrirter Schwefelsäure löst und zu der unter 0° abgekühlten Flüssigkeit langsam ein Gemisch von 75 g concentrirter Schwefelsäure und 300 g Schwefelsäure zufliessen lässt. Nach einigem Stehen giesst man die Lösung in mit Eis gekühltes Wasser[3]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in breiten, gelben, monoklinen Nadeln (Panebianco), welche bei 77·5° schmelzen und wird durch die Diazoreaction in Orthonitrotoluol übergeführt.

Metanitroparatoluidin (1:4:3) wurde von Beilstein und Kuhlberg aus Acetnitroparatoluid erhalten; letzteres erhält man am besten, wenn man Acetparatoluid in vier Theilen Schwefelsäure löst und unter Eisabkühlung die mit zwei Theilen Schwefelsäure vermischte, berechnete Menge von Salpetersäure zusetzt. Vermehrt man die Menge der Schwefelsäure, so bildet sich auch die Acetylverbindung des Orthonitroparatoluidins, während, wenn man beim directen Nitriren des Paratoluidins, wie oben angegeben, weniger Schwefelsäure anwendet, sich zugleich Metanitroparatoluidin bildet (Nölting und Collin).

Letzteres ist in Weingeist leicht, in kochendem Wasser schwer löslich und krystallisirt in schönen, rothen Nadeln oder Prismen, welche bei 116° schmelzen[4]). Erhitzt man es mit Aethylnitritlösung, so entsteht Metanitrotoluol.

Metanitroparamethyltoluidin, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)NH(CH_3)$, erhält man durch Erhitzen des Nitrotoluidins mit Methyljodid und Holzgeist; es krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln und aus Benzol in Tafeln, welche bei 84° bis 85° schmelzen.

Metanitroparäthyltoluidin, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)NH(C_2H_5)$, bildet rothe, grosse Krystalle und schmilzt bei 58° bis 59° (Gattermann).

Dinitrotoluidine, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2NH_2$.

(246) α-Dinitrorthotoluidin (1:3:5:2) entsteht beim Erhitzen von Dinitroorthokresyläthyläther mit alkoholischem Ammoniak. Es ist in siedendem Alkohol kaum, in Toluol schwer löslich und krystallisirt in gelben Prismen oder Tafeln mit blauem Flächenschimmer, welche bei 208° schmelzen[5]).

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 14. [2]) Limpricht, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1400; Graeff, Ann. Chem. Pharm. 229, 340. [3]) Nölting und Collin, loc. cit. [4]) Gattermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1482. [5]) Städel, ibid. 14, 900.

β-Dinitrotoluidin erhält man durch Erhitzen von β-Trinitrotoluol mit alkoholischem Ammoniak; es krystallisirt aus Eisessig in kurzen, goldgelben Nadeln, welche bei 94^0 schmelzen.

γ-Dinitrotoluidin entsteht schon in der Kälte durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf γ-Trinitrotoluol; es ist in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen heissem Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich und bildet kleine, harte, goldgelbe Krystalle, welche bei 192^0 bis 193^0 schmelzen.

Benachbartes Dinitroparatoluidin (1:3:5:4) bildet sich, wenn man Acetparatoluid in concentrirte Salpetersäure einträgt und das Product mit alkoholischem Kali zersetzt [1]). Es entsteht auch durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dinitroparakresyläthyläther [2]), ist schwer in Weingeist löslich und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in gelben Nadeln, welche bei 168^0 schmelzen [3]). Chromsäurelösung oxydirt es zu Chrysanissäure, $C_6H_2(CO_2H)(NO_2)_2NH_2$.

Symmetrisches Dinitroparatoluidin (1:2:6:4) bildet sich durch Reduction des α-Trinitrotoluols mit Ammoniumsulfid; es krystallisirt aus Essigsäure in gelben, haarfeinen Nadeln, welche bei 166·5^0 bis 168^0 schmelzen und bei der Oxydation keine Chrysanissäure, sondern ein braunes Pulver geben, das wahrscheinlich eine Azoverbindung ist [4]).

Thiotoluidin, $(CH_3.C_6H_3.NH_2)_2S$, entsteht beim Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel und Bleiglätte auf 140^0 und krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, geruchlosen Blättern, welche bei 103^0 schmelzen. Es ist eine zweisäurige Base, deren Salze gut krystallisiren, aber durch viel Wasser zersetzt werden; erhitzt man sie mit Eisenchlorid oder anderen Oxydationsmitteln, so färbt sich die Lösung gelb, dann braunroth, himbeerroth und zuletzt scheiden sich dunkle Flocken aus [5]).

Diamidotoluole oder Tolylendiamine, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$.

(247) α-Diamidotoluol oder gewöhnliches Metatolylendiamin (1:2:4) fand Hofmann zuerst in dem hochsiedenden Theile des rohen Anilinöls [6]) und erhielt es dann durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols mit Eisen und Essigsäure. Am besten gewinnt man es durch Reduction des Dinitrotoluols mit Zinn und Salzsäure [7]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, schmilzt bei 99^0 und siedet gegen 280^0. Seine wässerige Lösung färbt sich an der Luft dunkel.

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **158**, 341; Kelbe, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 877. [2]) Städel, loc. cit. [3]) Hübner, Ann. Chem. Pharm. **222**, 74. [4]) Beilstein, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 243. [5]) Merz u. Weith, ibid. **4**, 393. [6]) Jahresb. Chem. 1861, 512; Hell u. Schoop, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 723. [7]) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. **130**, 242.

α-Diamidotoluolmonochlorhydrat, $C_7H_{10}N_2.ClH$, bildet sich durch Auflösen der Base in der berechneten Menge Salzsäure und bleibt beim Eindampfen als strahlig krystallinische Masse zurück[1].

α-Diamidotoluoldichlorhydrat, $C_7H_{10}N_2(ClH)_2$, krystallisirt aus warmer Salzsäure in Nadeln.

α-Diamidotoluolsulfat, $C_7H_{10}N_2.SO_4H_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in langen, glasglänzenden Prismen und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Krystallen gefällt.

β-Diamidotoluol oder Orthotolylendiamin (1 : 3 : 4) entsteht durch Reduction des Metanitroparatoluidins mit Zinn und Salzsäure. Es bildet blendendweisse Schuppen, welche im trockenen Zustande ziemlich beständig sind; die wässerige Lösung dagegen färbt sich an der Luft rasch schwarz. Beim Erhitzen schmilzt es bei 88·5° und siedet bei 265°. Wirft man einen Krystall auf Wasser, so geräth er, wie andere Diamine, in lebhafte rotirende Bewegung (§. 143).

β-Diamidotoluolhydrochlorat, $C_7H_{10}N_2(ClH)_2$, krystallisirt in langen, sehr löslichen Nadeln.

β-Diamidotoluolsulfat, $2(C_7H_{10}N_2.SO_4H_2) + 3H_2O$, ist in Wasser leichter löslich als die α-Verbindung und wird durch Weingeist in prächtigen, blendendweissen, perlmutterglänzenden Schuppen gefällt[2].

Methyl-β-Diamidotoluol oder Metamidoparamethyltoluidin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)NH(CH_3)$, wird ähnlich, wie die folgende Verbindung, gewonnen und krystallisirt in vierseitigen Tafeln, welche bei 43° bis 44° schmelzen.

Aethyl-β-Diamidotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)NH(C_2H_5)$, entsteht durch Reduction des Metanitroparäthyltoluidins und krystallisirt aus Schwefelwasserstoffwasser in grossen, farblosen Tafeln, welche bei 54° bis 55° schmelzen und sich an der Luft bald dunkel färben. Die Erscheinung, dass die Diamine, auf Wasser geworfen, rotiren, wobei sie sich auflösen, wurde zuerst bei dieser Verbindung beobachtet. Ein nicht zu schwerer Krystall kommt dabei in so lebhafte Bewegung, dass eine vollkommen geschlossene Bahn erscheint. Bringt man einen Hauch Fett aufs Wasser, so tritt sofort Stillstand ein (Gattermann).

γ-Diamidotoluol oder Paratolylendiamin (1 : 3 : 5) erhielten Beilstein und Kuhlberg aus Metanitroorthotoluidin; es entsteht auch, wenn man Orthoamidoazotoluol oder Metaamidoazotoluol mit Zinn und Salzsäure reducirt[3]. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus heissem Benzol in rosettenartig gruppirten Tafeln, welche bei 64° schmelzen und bei 273° bis 274° sieden. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es Toluchinon.

[1]) Bernthsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1759. [2]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **158**, 351. [3]) Nietzki, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 832 und 1158.

γ-Diamidotoluolhydrochlorat, $C_7H_{10}N_2(ClH)_2$, krystallisirt aus heisser Salzsäure in feinen, perlmutterglänzenden Blättchen.

γ-Diamidotoluolsulfat, $C_7H_{10}N_2 . SO_4H_2$, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und wird daraus durch Weingeist als weisses Pulver gefällt.

Wie schon erwähnt, wird die Lösung seiner Salze, zu der man etwas Orthotoluidin gesetzt hat, durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Nietzki glaubte zuerst, dass diese Reaction dem Paratoluyldiamin allein zukomme, fand aber dann, dass nur das aus Orthoamidoazotoluol erhaltene, welches von dem zugleich gebildeten Orthotoluidin nicht völlig befreit war, die Färbung giebt; vollständig reines aber nur auf Zusatz der letzteren Base.

δ-Diamidotoluol (1 : 2 : 3) entsteht durch Reduction von β-Orthonitrorthotoluidin. Es bildet röthlich gefärbte Krystalle, die von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden, riecht wie Acetamid, schmilzt bei 61^0 bis 62^0 und siedet bei 255^0 [1]).

Diazoderivate des Toluols.

(248) Bis jetzt hat man nur solche, welche sich vom Paratoluidin ableiten, rein dargestellt; man erhält sie, wie die entsprechenden Benzolderivate [2]).

Aus den zwei anderen Toluidinen sind Diazoverbindungen nur vorübergehend, zur Darstellung anderer Derivate, erhalten worden. Im Vorhergehenden sind viele Beispiele der Art aufgeführt.

Diazotoluolnitrat, $CH_3 . C_6H_4N{\equiv}NO . NO_2$, krystallisirt in weissen Nadeln.

Diazotoluolsulfat, $CH_3 . C_6H_4N{\equiv}N . O . SO_2 . OH$, bildet glänzende Nadeln oder Prismen.

Diazoamidotoluol, $CH_3 . C_6H_4N{\equiv}N . NH . C_6H_4 . CH_3$, entsteht beim Einleiten von Stickstofftrioxid in eine alkoholische mit Aether versetzte Lösung von Paratoluidin [3]). Es krystallisirt in gelben oder rothgelben Nadeln oder Prismen und giebt ein Platinichlorid, $(C_{14}H_{16}N_3)_2PtCl_6$, das gelbe Blättchen bildet.

Diazobenzolamidotoluol, $C_6H_5N_2 . NH . C_6H_4 . CH_3$, erhielt Griess durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Paratoluidin [4]), sowie durch die von Diazotoluolnitrat auf Anilin [5]). Es krystallisirt in schmalen, gelben Blättchen. Die Bildung ein und derselben Verbindung durch zwei verschiedene Reactionen, welche isomere Körper erzeugen

1) Lellmann u. Würthner, Ann. Chem. Pharm. **228**, 243. 2) Griess, Jahresb. Chem. 1866, 458. 3) Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 277. 4) Ibid. **137**, 60. 5) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1619.

sollten, ist analog der des Diazobrombenzolamidobenzols, wo Näheres darüber angegeben ist.

Hydrazinderivate des Toluols.

(249) Paratolylhydrazin, $CH_3 . C_6H_4 . NH{=}NH_2$, wird aus Paratoluidin, gerade so wie Phenylhydrazin, aus Anilin gewonnen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt es in rhombischen Tafeln. Es schmilzt bei 61°, siedet unter geringer Zersetzung zwischen 240° bis 244° und ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich [1]).

Diparatolylhydrazin, $(CH_3 . C_6H_4)_2N{=}NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf Diparatolylnitrosamin; es krystallisirt aus Benzol in farblosen Blättern, welche bei 171° bis 172° schmelzen, und ist eine schwache einsäurige Base. Quecksilberoxid verwandelt sie in Diparatolylamin ohne Bildung einer Tetrazonverbindung (§. 165) [2]).

Azoderivate des Toluols.

(250) Azotoluole, $CH_3 . C_6H_4N{=}NC_6H_4 . CH_3$, entstehen durch Reduction der Nitrotoluole und Oxydation der Toluidine und gehen durch weitere Reduction in Hydrazotoluole, $C_7H_7 . NH - NH . C_7H_7$, über.

Orthoazotoluol erhält man durch Einwirkung von Zinkstaub und weingeistiger Kalilauge, oder Natriumamalgam und Weingeist auf Orthonitrotoluol [3]), sowie durch Oxydation von Orthotoluidin mit Kaliumpermanganat, wobei sich zugleich Ammoniak und Oxalsäure bilden [4]). Es ist mit Wasserdampf flüchtig und krystallisirt aus Aether in schönen, rothen Prismen, welche bei 55° schmelzen. Durch weitere Einwirkung von Natriumamalgam wird es zu Orthohydrazotoluol reducirt, das farblose Krystalle bildet, die bei 165° schmelzen, bei höherer Temperatur in Orthotoluidin und Orthoazotoluol zerfallen und sich an der Luft zum letzteren oxydiren.

Metazotoluol bildet sich am leichtesten, wenn man Metanitrotoluol mit Zinkstaub und alkoholischem Kali behandelt [5]). Aus schwachem Weingeist krystallisirt es beim Verdunsten in orangefarbigen, rhombischen Prismen, welche bei 55° schmelzen. Erwärmt man es mit alkoholischem Ammoniumsulfid, so entsteht das flüssige Metahydrazotoluol, welches sich an der Luft wieder rasch oxydirt.

[1]) E. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 890. [2]) Lehne, ibid. 13, 1546. [3]) Petriew, Beilstein's org. Chem. 976; Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 557. [4]) Hoogewerff u. van Dorp, ibid. 11, 1203. [5]) Barsilowsky, Ann. Chem. Pharm. 207, 114.

Parazotoluol erhält man am besten, indem man einen Theil Paranitrotoluol in 10 Theilen Alkohol löst und nach und nach 22 Theile vierprocentiges Natriumamalgam, unter zuweiligem Zusatz von Essigsäure, einträgt [1]). Oxydation von Paratoluidin mit Kaliumpermanganat liefert eine schlechte Ausbeute; bessere Resultate erhält man durch Oxydation des Sulfats mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (Barsilowsky). Es entsteht auch durch Einwirkung von Chromtrioxid auf eine Lösung von Paratoluidin in Eisessig [2]), sowie die von Chlorkalk auf die in Chloroform gelöste Base [3]).

Es ist wenig in Alkohol, leicht in Aether und Ligroïn löslich und krystallisirt aus letzterem in orangegelben Nadeln, welche bei 144° schmelzen. Erhitzt man es mit alkoholischem Ammoniumsulfid in verschlossenen Gefässen auf 100°, so entsteht Parahydrazotoluol, welches in grossen Nadeln oder Tafeln krystallisirt, die bei 124° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Paratoluidin und Parazotoluol zerfallen. In alkoholischer Lösung oxydirt es sich an der Luft rasch wieder zum letzteren (Melms).

Bei der Oxydation von Paratoluidin mit Kaliumferricyanid erhielt Barsilowsky, neben Parazotoluol, eine damit isomere Verbindung [4]), die Perkin auch durch Einwirkung von Kaliumdichromat auf eine Lösung von schwefelsaurem Toluidin gewann [5]). Sie bildet schöne, rothe, hexagonale Krystalle und ist eine schwache Base, von welcher Perkin nur das Platinichlorid darstellen konnte, aus dessen Zusammensetzung er folgerte, dass die Verbindung ein Triparatolylendiamin, $C_{21}H_{21}N_3$, sei, während Barsilowsky fand, dass sie von alkoholischem Ammoniumsulfid zu einer mit Hydrazotoluol isomeren Verbindung reducirt wird, welches in farblosen Blättchen krystallisirt und sich an der Luft leicht oxydirt. Es ist ebenfalls eine schwache Base; von seinen Salzen ist das Oxalat, $(C_{14}H_{16}N_2)_2C_2H_2O_4 + H_2O$, besonders charakteristisch, welches aus verdünntem Alkohol sich in strahlenförmig geordneten Aggregaten ausscheidet, die den Federkronen des Löwenzahns sehr ähnlich sehen.

Klinger und Pitschke haben nun gefunden, dass die rothe Substanz eine Amidoazoverbindung von der Formel $C_{28}H_{28}N_4$ ist [6]). Durch energische Reaction mit Zinn und Salzsäure wird sie in Paratoluidin und Paraleukotoluidin, $C_{21}H_{25}N_3$, gespalten, das in farblosen Blättchen krystallisirt und leicht zu Pararosotoluidin, $C_{21}H_{23}N_3$, oxydirt wird. Dasselbe bildet rothe glänzende Blättchen, die sich in Wasser mit intensiv violettrother Farbe lösen. Der rothe Körper hat demnach folgende Constitution:

$$C_{21}H_{17}(NH_2)_2N{=}NC_6H_5 . CH_3.$$

Diese Verbindungen werden später näher beschrieben.

[1]) Helms, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 549. [2]) Perkin, Journ. chem. Soc. 1880, 1, 553. [3]) Schmitt, Journ. prakt. Chem. [2] 18, 198. [4]) Ann. Chem. Pharm. 207, 102. [5]) Journ. chem. Soc. 1880, 1, 546. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2439.

Orthoazoxytoluol, $C_{14}H_{14}N_2O$, entsteht beim Erhitzen von Orthonitrotoluol mit einer Auflösung von Natrium in Methylalkohol und krystallisirt aus warmem Petroleumäther in gelben, glanzlosen, monosymmetrischen Nadeln, welche bei 59° bis 60° schmelzen. Erhitzt man es mit concentrirter Schwefelsäure, so geht es nicht in das isomere Oxyazotoluol, $C_7H_7 . N_2 . C_7H_6 . OH$, über, sondern es bildet sich viel Orthoazotoluol, wobei der abgespaltene Sauerstoff einen Theil des Orthoazoxytoluols zu einem Gemische von amorphen Säuren oxydirt.

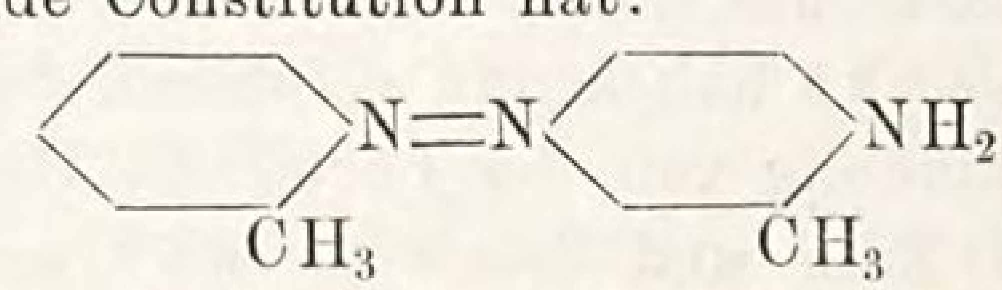
Klinger und Pitschke vermuthen, dass die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol (§. 176) ähnlich verlaufe und als „Hydroxylirung durch directe Oxydation" zu betrachten sei [1]).

Amidoazotoluole, $CH_3 . C_6H_4N{=}N . C_6H_3(CH_3)NH_2$, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthotoluidin und Metatoluidin, während Paratoluidin dabei, wie schon angegeben, in Diazoamidotoluol übergeht. Verbindungen dieser Gruppe bilden sich ferner durch Einwirkung eines Diazoparatoluolsalzes auf Orthotoluidin, Metatoluidin, sowie auch auf Anilin u. s. w. [2]).

Amidorthoazotoluol erhält man durch Einleiten von Stickstofftrioxid in Orthotoluidin, welches auf einer gesättigten Kochsalzlösung schwimmt. Das Product wird nach längerem Stehen mit Wasser gewaschen, dann, um gebildetes Orthokreosol zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge behandelt und schliesslich mit verdünnter Salzsäure ausgekocht; das so erhaltene Chlorhydrat zersetzt man mit Ammoniak.

Amidorthoazotoluol ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in goldglänzenden Blättchen oder Tafeln, welche bei 100° schmelzen. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{15}N_3 . ClH$ ist ziemlich schwierig in Wasser löslich und krystallisirt in langen, dünnen, silberglänzenden Täfelchen.

Durch Einwirkung von Salzsäure und Zinn oder Zinkstaub wird die Verbindung in Orthotoluidin und Paraditoluylendiamin gespalten, weshalb sie folgende Constitution hat:



Amidometazotoluol krystallisirt aus Alkohol in breiten, goldgelben Nadeln, welche bei 80° schmelzen. Das Chlorhydrat bildet lange, dunkelblaue Nadeln, die auch in heissem Weingeist schwierig löslich sind und, wie alle hierher gehörige Salze, durch Wasser zersetzt werden. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht ebenfalls Paratoluylendiamin.

Orthoamidoparazotoluol bildet gelbe Tafeln, welche bei 127° bis 128° schmelzen; sein Chlorhydrat krystallisirt in zinnoberrothen Nadeln mit stahlblauem Reflex.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2551. [2]) Nietzki, ibid. **10**, 662, 832 u. 1156.

Metamidoparazotoluol krystallisirt aus Weingeist in grossen, gelben Blättern, welche bei 127° schmelzen; das salzsaure Salz bildet kleine, stahlblaue Nadeln.

Paramidoparazotoluol. Um diese Verbindung darzustellen, muss man das isomere Diazoamidoparatoluol mit der fünffachen Menge Paratoluidin und einer der Diazoverbindung äquivalenten Menge salzsauren Toluidins zwölf Stunden auf 65° erwärmen. Es krystallisirt aus Weingeist oder besser Essigäther in prächtig orangerothen, glänzenden Nadeln, welche bei 118·5° schmelzen. Sein Hydrochlorat krystallisirt in hellgelben Nadeln und löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Reductionsmittel spalten es in Paratoluidin und in Orthotolylendiamin [1]).

Behandelt man es mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht ein Gemisch von Disulfonsäuren, welches im Handel als Aechtgelb *R* vorkommt, da es einen rötheren Ton färbt, als der aus Amidoazobenzol erhaltene Farbstoff (§. 178), der deshalb auch Aechtgelb *G* genannt wird.

α-Azoxytoluidin, $C_{14}H_{12}N_2(NH_2)_2O$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Orthonitroparatoluidin in absolutem Alkohol und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 148° schmelzen. Es ist eine zweisäurige Base und liefert bei weiterer Reduction folgende Verbindungen.

α-Azotoluidin oder symmetrisches α-Diamidoazotoluol, $C_{14}H_{12}N_2(NH_2)_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in rothen Nadeln, welche leicht in Weingeist löslich sind und bei 159° schmelzen.

α-Hydrazotoluidin, $C_{14}H_{12}(N_2H_2)(NH_2)_2$, ist in kaltem Wasser und Weingeist fast nicht, in heissem Alkohol schwer löslich und bildet kleine, farblose, rhombische Tafeln, welche bei 180° schmelzen, in Berührung mit kaltem Wasser und Weingeist ziemlich beständig sind, sich aber beim Erhitzen der Lösung an der Luft rasch oxydiren [2]).

β-Azoxytoluidin, $C_{14}H_{12}N_2(NH_2)_2O$, ist aus Paranitroorthotoluidin erhalten worden und krystallisirt in gelben bis gelbrothen, langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 168° schmelzen. Seine Salze krystallisiren gut. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich dem Azoxybenzol (§. 173), indem es beim Erwärmen damit in das isomere Hydroxyazotoluidin übergeht:

$$O\left\langle\begin{array}{l} N.C_7H_6.NH_2 \\ \mid \\ N.C_7H_6.NH_2 \end{array}\right. \quad = \quad \begin{array}{l} NC_7H_5(OH)NH_2 \\ \| \\ NC_7H_6.NH_2. \end{array}$$

Dasselbe krystallisirt aus Weingeist in kleinen, dunkelrothen Nadeln, welche unter Zersetzung bei 212° schmelzen. Sein chlorwasserstoffsaures und schwefelsaures Salz sind in Wasser schwer löslich. Durch Behand-

[1]) Nölting u. Witt, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 77. [2]) Buckney, ibid. **11**, 1451.

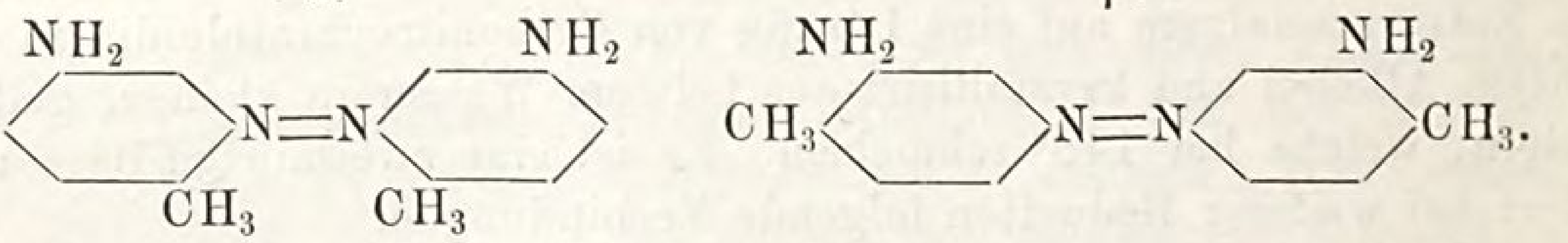
lung mit salzsaurem Zinndichlorid spaltet es sich in gewöhnliches Diamidotoluol und Diamidokresol, $C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2OH$, dessen chlorwasserstoffsaures Salz in weissen Nadeln krystallisirt, welche sich an der Luft bläulich färben. Die freie Base verharzt sofort.

β-Azotoluidin oder symmetrisches β-Diamidoazotoluol, $C_{14}H_{12}N_2(NH_2)_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, gelblichen Nadeln, und beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in langen, rothen Nadeln, welche bei 197° schmelzen, schwer in Wasser und leicht in Weingeist löslich sind. Das schwefelsaure Salz ist schwer, das chlorwasserstoffsaure etwas leichter in Wasser löslich.

β-Hydrazotoluidin, $C_{14}H_{12}(N_2H_2)(NH_2)_2$, bildet gelbliche Nadeln, welche sich im feuchten Zustande rasch oxydiren, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich zersetzen und mit leblebhafter Flamme verbrennen. In absolutem Alkohol ist es fast nicht, in verdünntem Weingeist und Wasser leicht löslich [1]).

Die Constitution der zwei Azotoluidine wird durch folgende Formeln dargestellt:

α. β.



Metanitroparatoluidin wird von Natriumamalgam sofort in das entsprechende Diamidotoluol übergeführt, während Metanitroortho- und α-Orthonitrometatoluidin bei der Reduction harzartige Producte liefern (Limpricht).

Asymmetrisches Diamidoazotoluol, $C_7H_7N{=}NC_7H_5(NH_2)_2$, entspricht dem Chrysoïdin (§. 179) und entsteht durch Einwirkung von Diazotoluolnitrat auf α-Diamidotoluol. Es krystallisirt aus Weingeist in orangegelben Nadeln, welche bei 183° schmelzen. Sein Hydrochlorat, $(C_{14}H_{16}N_4)ClH$, bildet schöne, rothe Nadeln [2]).

(251) Tolusafranin, $C_{21}H_{20}N_4$. Die Geschichte dieses Farbstoffs, welcher im Handel einfach „Safranin“ genannt wird, ist schon früher kurz erwähnt worden (§. 184), wo auch die Theorie der Safraninbildung erörtert wurde. Hofmann und Geyger untersuchten zuerst das Handelsproduct ausführlicher; sie fanden, dass es ein Hydrochlorat von der Formel $C_{21}H_{21}N_4Cl$ ist, welches nicht von Alkalien, wohl aber von feuchtem Silberoxid zersetzt wird; ferner, dass es nicht ein Derivat des Anilins ist, wie bis dahin angenommen wurde, sondern des Orthotoluidins, aus dem man es durch Einwirkung von salpetriger Säure und Oxydation des Products mit Arsensäure oder Chromsäure erhält [3]). Witt fand dann,

[1]) Limpricht, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1403; Gräff, Ann. Chem. Pharm. **229**, 340. [2]) Hofmann, ibid. **10**, 218. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 526.

dass es beim Erhitzen von Amidoorthoazotoluol mit salzsaurem Orthotoluidin entsteht [1]), sowie durch Oxydation eines Gemisches von Orthotoluidin und Paratolylendiamin [2]).

Um es darzustellen, behandelt man eine Lösung von gleichen Molecülen Orthotoluidin und Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit, um Amidorthoazotoluol zu erhalten; das Product lässt man unter Zusatz von etwas salzsaurem Orthotoluidin stehen und reducirt es dann mit Zinkstaub und Salzsäure, wobei sich ein Gemisch von γ-Diamidotoluol und Orthotoluidin bildet, welches man in der vorher neutral gemachten Lösung mit Kaliumdichromat oxydirt. In saurer Lösung würde Toluchinon entstehen [3]). Aus der Lösung wird das Safranin durch Kochsalz gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gepresst und getrocknet, wodurch man das Handelsproduct erhält [4]).

Salzsaures Tolusafranin, $C_{21}H_{21}N_4Cl$, ist ziemlich leicht in Wasser und Weingeist mit schön rother Farbe löslich; die Lösung zeigt eine eigenthümliche Fluorescenz; auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung wird das Salz in röthlichen Krystallen gefällt, welche man am besten erhält, wenn man das Handelsproduct aus kochender, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Die mittelst Silberoxid daraus erhaltene freie Base, welche wahrscheinlich die Formel $C_{21}H_{21}N_4OH$ hat, bildet rothbraune, nach dem Trocknen schwach grün metallisch glänzende Krystalle, welche noch nicht frei von Silberchlorid erhalten wurden; sie sind in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich.

Salpetersaures Tolusafranin, $C_{21}H_{21}N_4.NO_3$, krystallisirt in rothbraunen Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Pikrinsaures Tolusafranin, $C_{21}H_{20}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O$, erhält man, auf Zusatz von Pikrinsäure zu der Lösung eines der Salze, als braunrothe, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Nadeln.

Tolusafranin zeigt alle die charakteristischen Reactionen der Safranine (§. 184).

Man verwendet es als Ersatz für Safflor zum Färben von Seide und von mit Tannin gebeizter Baumwolle.

(252) Toluylenblau, $C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O$, entsteht, wenn man etwa 30° warme Lösungen von 36 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 24 g Metatoluylendiamin in je 500 ccm Wasser mischt, wobei, unter Erwärmung, eine intensiv grüne Färbung eintritt. Beim ruhigen Stehen scheiden sich flache, kupferbraun glänzende Prismen ab, welche allmälig zu einem feinen Krystallmehl zerfallen. Sie lösen sich leicht mit kornblumenblauer Farbe in Wasser, Weingeist und Eisessig; Spuren freier Mineralsäuren führen die Farbe in Rothbraun über, welches auf Zusatz von Natriumacetat wieder in Blau übergeht. Alkalien fällen aus der Lösung die Base als ein Harz, das an der Luft Kupferglanz annimmt.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 874. [2]) Ibid. **12**, 939; Bindschedler, ibid. **13**, 207. [3]) Nölting, Schultz, Steinkohlentheer, 1049. [4]) Ibid. 527.

Von Zinn und Salzsäure wird Toluylenblau in die Leukoverbindung $C_{15}H_{20}N_4 . HCl$ übergeführt, welche krystallinisch und zerfliesslich ist und sich sehr leicht wieder oxydirt.

Toluylenroth, $C_{15}H_{16}N_4$, entsteht, neben der Leukoverbindung, wenn man Toluylenblau 15 bis 20 Minuten mit Wasser kocht. Setzt man Zinndichlorid zur Lösung, so scheidet sich das Zinndoppelsalz des Farbstoffs in Krystallen aus, welche man mit Alkalien zersetzt.

Toluylenroth krystallisirt in orangerothen Nadeln mit vier Molecülen Wasser, welche bei 150° bis 160° entweichen. Die wasserfreie Base ist blutroth und in Alkohol sehr schwer löslich; sie bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale von rosenrother Farbe, die beständig und in Wasser leicht löslich sind, und saure von prachtvoll himmelblauer Farbe, welche von Wasser zersetzt werden.

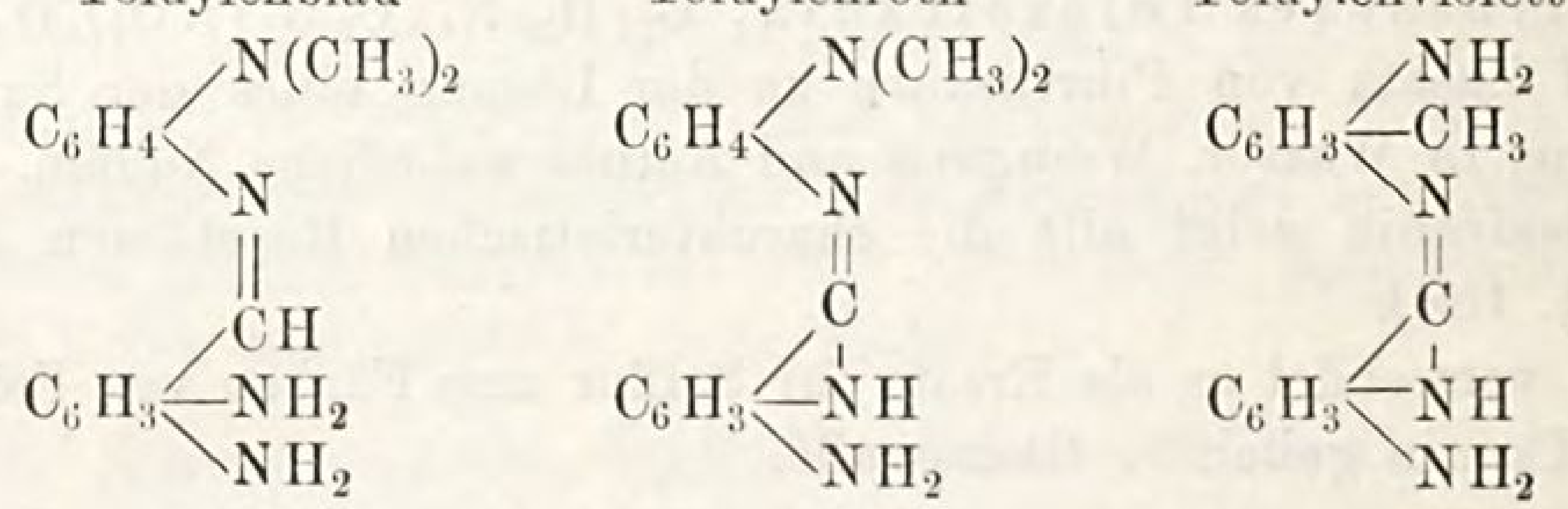
Toluylenviolett, $C_{14}H_{14}N_4$, entsteht, wenn man Toluylenblau mit Metatoluylendiamin in schwach essigsaurer Lösung zwölf Stunden lang auf 35° bis 40° erwärmt, wobei sich zugleich die Leukobase des Blaues bildet:

$$3\,C_{15}H_{18}N_4 + 2\,C_7H_{10}N_2 = C_{14}H_{14}N_4 + 3\,C_{15}H_{20}N_4.$$

Toluylenviolett bildet rothe Krystalle mit grünem Flächenschimmer und ist noch schwerer löslich als Toluylenroth, und die fleischfarbene Lösung zeigt eine wundervolle, orangegelbe Fluorescenz. Seine schwer löslichen neutralen Salze sind violett gefärbt und krystallisiren gut; die sauren haben eine grasgrüne Farbe.

Witt giebt für diese Verbindungen folgende Constitutionsformeln[1]):

Toluylenblau Toluylenroth Toluylenviolett



Phosphorderivate des Toluols.

(253) Paratolylphosphordichlorid, $CH_3 . C_6H_4PCl_2$, erhält man durch längeres Erhitzen von 15 Theilen Toluol, 200 Theilen Phosphortrichlorid und 3 Theilen Aluminiumchlorid, sowie wenn man Paraquecksilbertolyl mit Phosphortrichlorid auf 180° bis 190° erhitzt[2]). Es ist eine krystallinische Masse, welche an der Luft schwach raucht, bei 25° schmilzt und bei 245° siedet.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 931. [2]) Michaelis u. Paneck, Liebig's Ann. **212**, 203.

Paratolylphosphortetrachlorid, $CH_3.C_6H_4PCl_4$, entsteht durch Vereinigung der vorhergehenden Verbindung mit Chlor und krystallisirt aus Benzol in zugespitzten Prismen, welche bei 42⁰ schmelzen. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre auf 200⁰, so zerfällt es unter Bildung des Dichlorids und Parachlorbenzylchlorids:

$$2\,CH_3.C_6H_4PCl_4 = CH_3.C_6H_4PCl_2 + CH_2Cl.C_6H_4Cl + PCl_3 + HCl.$$

An der Luft zerfliesst es rasch zu Paratolylphosphoroxychlorid, $CH_3.C_6H_4POCl_2$, welches man, ähnlich dem Phosphorphenyloxychlorid, am besten durch Einwirkung von Schwefeldioxid auf das Tetrachlorid erhält. Es ist eine dicke, bei 284⁰ bis 285⁰ siedende Flüssigkeit.

Paratolylphosphinige Säure, $CH_3.C_6H_4PO_2H_2$, entsteht durch Einwirkung von Wasser auf das Dichlorid. Sie ist wenig in Wasser löslich und krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, welche bei 104⁰ bis 105⁰ schmelzen.

Paratolylphosphinsäure, $CH_3.C_6H_4PO(OH)_2$, erhält man durch Zersetzung des Tetrachlorids oder Oxychlorids mit Wasser. Sie ist leicht in Alkohol löslich und krystallisirt aus Wasser in verfilzten, wolligen Nadeln, welche bei 181⁰ schmelzen. Glüht man sie mit Kalk, so bilden sich Toluol und Calciumphosphat. Kaliumpermanganat oxydirt sie zu Parabenzophosphinsäure, $CO_2H.C_6H_4PO(OH)_2$, welche bei Benzoësäure beschrieben wird.

Paratolylphosphin, $CH_3.C_6H_4.PH_2$, entsteht beim Erhitzen der tolylphosphinigen Säure in einer Atmosphäre von Kohlendioxid. Es ist eine Flüssigkeit, welche furchtbar heftig riecht und Kopfschmerzen und Nasenbluten verursacht. Sie siedet bei 178⁰ und erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer krystallinischen Masse, welche bei 4⁰ schmilzt. An der Luft oxydirt sie sich heftig zu tolylphosphiniger Säure. Mit Jodwasserstoff vereinigt es sich zu Paratolylphosphoniumjodid, $CH_3.C_6H_4.PH_3J$, welches in breiten, glänzenden Nadeln krystallisirt, die an der Luft zerfliessen und beim Erhitzen in einem Strome von Kohlendioxid bei 340⁰ in Würfeln sublimiren.

Dimethylparatolylphosphin, $CH_3.C_6H_4.P(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Dichlorid und ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 210⁰ siedet, in Säuren löslich ist, sich an der Luft nicht oxydirt und von Quecksilberoxid in Dimethyltolylphosphinoxid, $CH_3.C_6H_4.P(CH_3)_2O$, verwandelt wird, welches eine dicke, ölige Flüssigkeit ist. Mit Methyljodid vereinigt sich das Phosphin zu $CH_3.C_6H_4P(CH_3)_3J$, das in Nadeln krystallisirt, die bei 225⁰ schmelzen und ein stark alkalisches, zerfliessliches Hydroxid geben [1]. Das entsprechende Chlorid ist ein krystallinischer, sehr hygroskopischer Körper [2].

[1]) Czimatis, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2014. [2]) Ibid. 2018.

Orthotolylphosphordichlorid, $CH_3.C_6H_4PCl_2$, erhält man durch Erhitzen von Orthoquecksilbertolyl mit Phosphortrichlorid. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 244⁰ siedet und bei —20⁰ noch nicht erstarrt. Mit Chlor verbindet es sich zu dem Tetrachlorid, das eine feste, gelbe Masse bildet. Wasser zersetzt es zu orthotolylphosphiniger Säure, die flüssig ist, aber krystallisirte Salze bildet, während die aus dem Tetrachlorid erhaltene Orthotolylphosphinsäure aus kleinen Krystallkörnern besteht, welche bei 141⁰ schmelzen (Michaelis und Paneck).

Arsenderivate des Toluols.

(254) Paratolylarsenchlorid, $CH_3.C_6H_4AsCl_2$, erhält man durch Erhitzen von Paraquecksilbertolyl mit Arsentrichlorid[1]). Es krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 31⁰ und siedet in einer Atmosphäre von Kohlendioxid ohne Zersetzung bei 267⁰. Mit Chlor verbindet es sich zu dem Tetrachlorid, einer gelben krystallinischen Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur halb flüssig ist, aber beim Abkühlen vollständig erstarrt und von Wasser in Tolylarsinsäure, $CH_3.C_6H_4AsO(OH)_2$, verwandelt wird, welche in langen, dünnen Nadeln krystallisirt. Kocht man das Dichlorid mit Sodalösung, so bildet sich Tolylarsenoxid, $CH_3.C_6H_4AsO$, welches ein Pulver ist, das bei 156⁰ schmilzt.

Diparatolylarsenchlorid, $(CH_3.C_6H_4)_2AsCl$, entsteht, wenn man Quecksilbertolyl längere Zeit mit der drei- bis vierfachen Menge Tolylarsenchlorid kocht[2]). Es ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit, welche beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge sich in Ditolylarsenoxid, $[(CH_3.C_6H_4)_2As]_2O$, verwandelt, das aus Aether in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 98⁰ schmelzen. Das Monochlorid verbindet sich mit Chlor zu Diparatolylarsentrichlorid, $(CH_3.C_6H_4)_2AsCl_3$, einem gelblichen Pulver, welches Wasser sofort in Diparatolylarsinsäure, $(C_7H_7)_2AsO(OH)$, verwandelt, eine weisse krystallinische Masse, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich ist und sich daraus in Krystallkörnern abscheidet, die bei 167⁰ schmelzen. Von einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat wird sie zu Dibenzarsinsäure, $(CO_2H.C_6H_4)_2.AsO_2H$, oxydirt.

Triparatolylarsin, $(CH_3.C_6H_4)_3As$, bildet sich beim Erhitzen von Paratolylarsenoxid auf 360⁰:

$$3\,CH_3.C_6H_4AsO = (CH_3.C_6H_4)_3As + As_2O_3.$$

Es scheidet sich aus seiner Lösung in Aether in ziemlich grossen Krystallen ab, welche bei 145⁰ schmelzen und sich erst oberhalb 360⁰

[1]) Michaelis und La Coste, Liebig's Ann. **201**, 246. [2]) La Coste, ibid. **208**, 18.

verflüchtigen. Löst man es in Chloroform und leitet Chlor ein, so entsteht Tritolylarsindichlorid, $(CH_3 . C_6H_4)_3AsCl_2$, eine weisse, krystallinische Masse, welche in siedendem Wasser fast ohne Zersetzung löslich ist.

Tritolylarsin wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu Tribenzarsinsäure, $(CO_2H . C_6H_4)_3 As(OH)_2$, oxydirt, welche später bei Benzoësäure beschrieben wird.

Orthotolylarsenchlorid, $CH_3 . C_6H_4AsCl_2$, ist aus Orthoquecksilbertolyl und Arsentrichlorid erhalten worden und ist eine schwach riechende Flüssigkeit, welche in einer Atmosphäre von Kohlendioxid unzersetzt bei 264⁰ bis 265⁰ siedet. Mit Chlor bildet es das Tetrachlorid, welches eine dicke, honiggelbe Flüssigkeit ist. Kocht man das Dichlorid mit Sodalösung, so entsteht Orthotolylarsenoxid, $CH_3 . C_6H_4AsO$, ein in heissem Wasser leicht, in Alkalien schwer lösliches Pulver, welches bei 145^0 bis 146^0 schmilzt.

Orthotolylarsinsäure, $CH_3 . C_6H_4AsO(OH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Wasser auf das Tetrachlorid und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche bei 159^0 bis 160^0 schmelzen und beim längeren Erhitzen in das krystallinische Anhydrid oder Orthotolylarsendioxid, $CH_3 . C_6H_4AsO_2$, übergehen (La Coste und Michaelis).

Antimonderivate des Toluols.

(255) Man erhält dieselben durch Einwirkung von Natrium auf ein in Benzol gelöstes Gemisch von Antimontrichlorid und den Bromtoluolen [1].

Paratolylstibin, $Sb(C_6H_4 . CH_3)_3$, ist leicht in Benzol, schwer in Alkohol löslich und krystallisirt in grossen, glänzenden, durchsichtigen Tafeln, welche bei $127{\cdot}5^0$ schmelzen. Mit den Elementen der Chlorgruppe bildet es Verbindungen, welche aus einem Gemisch von Benzol in glänzenden Prismen krystallisiren.

	Schmelzpunkt
Paratolylstibinchlorid, $Sb(C_7H_7)_3Cl_2$. . .	$156{\cdot}5^0$
Paratolylstibinbromid, $Sb(C_7H_7)_3Br_2$. . .	$233{\cdot}5^0$
Paratolylstibinjodid, $Sb(C_7H_7)_3J_2$	$182{\cdot}5^0$

Paratolylstibinoxid, $Sb(C_7H_7)_3O$, bildet sich, wenn man das Bromid mit weingeistigem Natron behandelt und den Rückstand mit Wasser wäscht; es krystallisirt aus Benzol, in welchem es schwer löslich ist, in kleinen Nadeln, welche bei $223{\cdot}5^0$ schmelzen. Löst man es in heissem Eisessig und setzt Wasser zu, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben, so erhält man beim Erkalten feine, durchsichtige Krystalle

[1]) Michaelis und Genzken, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 924.

von Paratolylstibinhydroxid, $Sb(C_7H_7)_3(OH)_2$, welches bei 169·5° schmilzt.

Metatolylstibin, $Sb(C_6H_4.CH_3)_3$, bildet grosse Tafeln, welche bei 64·5° schmelzen; das Bromid, welches bei 113° schmilzt und ausgezeichnet krystallisirt, ist in Aether viel leichter löslich als seine Isomeren.

Orthotolylstibin ist eine dicke Flüssigkeit, welche ein krystallinisches Bromid bildet [1]).

Bor- und Siliciumderivate des Toluols.

(256) Paratolylborchlorid, $CH_3.C_6H_4BCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Borchlorid auf Paraquecksilbertolyl und ist eine farblose Krystallmasse, welche bei 27° schmilzt. Wasser verwandelt es unter heftiger Reaction in Tolylborsäure, $CH_3.C_6H_4B(OH)_2$, welche aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, die bei 240° schmelzen [2]).

Paratolylsilicochlorid, $CH_3.C_6H_4SiCl_3$, erhält man durch Erhitzen von Quecksilbertolyl mit Siliciumchlorid auf 300° bis 320°. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 218° bis 220° siedet, an der Luft raucht und von verdünntem Ammoniak in Paratolylsilicosäure, $CH_3.C_6H_4SiO(OH)$, verwandelt wird, die sich aus Aether ölig abscheidet, aber mit der Zeit zähe und fadenziehend wird. Erhitzt man sie auf 100°, so fängt Wasser an zu entweichen und bei 200° geht sie vollständig in Paratolylsilicooxid, $(C_7H_7.SiO)_2O$, über, welches eine starre Masse ist [3]).

Siliciumparatolyl, $Si(C_6H_4.CH_3)_4$, entsteht leicht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Siliciumchlorid und Parabromtoluol. Aus heissem Benzol scheidet es sich in durchsichtigen Krystallen ab, die bei 228° schmelzen; es siedet unzersetzt oberhalb 360° [4]).

Quecksilberderivate des Toluols.

(257) Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das durch directes Bromiren des Toluols erhaltene Bromtoluol erhielten Dreher und Otto das Paraquecksilbertolyl [5]); Ladenburg zeigt dann, dass dabei sich auch zugleich die Orthoverbindung bildet, welche man durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht von der ersteren trennen kann [6]). Um sie darzustellen, kocht man Bromtoluol mit 1·5procentigem Natriumamalgam unter Zusatz von etwas Essigäther und Petroleum längere Zeit am Rück-

[1]) Michaelis und Genzken, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 924. [2]) Michaelis und Becker, ibid. **15**, 185. [3]) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. **173**, 162. [4]) Polis, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1542. [5]) Ann. Chem. Pharm. **154**, 171. [6]) Ibid. **173**, 162.

flusskühler und trennt das Product durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol [1]).

Orthoquecksilbertolyl, $(CH_3 . C_6H_4)_2Hg$, ist in Benzol leichter löslich als die Paraverbindung und krystallisirt in grossen triklinen Tafeln, welche bei 107° schmelzen.

Paraquecksilbertolyl bildet verfilzte Nadeln, die bei 238° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung destilliren. Es ist in kaltem Weingeist nur schwer löslich. Seine Derivate gleichen denen des Quecksilberphenyls.

1) Ann. Chem. Pharm. **201**, 246.

Benzylgruppe.

(258) Wenn man im Methyl des Toluols ein Wasserstoffatom durch andere Elemente oder Radicale ersetzt, erhält man Verbindungen des einwerthigen Radicals Phenylmethyl oder Benzyl, $C_6H_5.CH_2$.

Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2.OH$.

Liebig und Wöhler beobachteten 1832, dass Bittermandelöl, C_7H_6O, mit einer alkoholischen Kalilösung ohne Luftzutritt Benzoësäure, $C_7H_6O_2$, bildet, neben einem ölartigen Körper, welche verschieden von dem ursprünglichen Oele ist und sagen: „Wiewohl wir dieses neue Product nicht näher untersucht haben, so möchte es keinem Zweifel unterworfen seyn, dass dasselbe, im Falle die Bestandtheile des Alkohols nicht in seine Zusammensetzung eingehen, entweder durch Theilung des Sauerstoffs in dem Bittermandelöle oder durch eine Wasserzersetzung entstanden ist. Im ersteren Falle wäre es nach der Formel $C_{14}H_{12}O$, in dem letzteren nach der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ zusammengesetzt[1])" ($C = 6$, $O = 8$).

Cannizzaro fand dann, dass dieser Körper der „der Benzoësäure entsprechende Alkohol" ist und obgleich auch seine Zusammensetzung der Formel der eigentlichen Alkohole nicht entspricht, er sich doch gegen Reagentien wie ein Alkohol verhält, dessen Aldehyd als das Bittermandelöl zu betrachten wäre.

Letztere Verbindung erhielt er, als er den Alkohol mit gewöhnlicher Salpetersäure oxydirte, und bei Anwendung von Chromsäure bildete sich Benzoësäure. Ferner zeigte er, dass man durch Einwirkung von Chlorwasserstoff die von Alkohol der Benzoësäure sich ableitende, ätherartige Chlorverbindung C_7H_7Cl erhält, welche durch Behandlung mit Aetzkali wieder den Alkohol und Chlorkalium liefert, während, wenn man sie mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, sich eine von Toluidin verschiedene Base bildet. Er stellte auch den Essigsäureester dar, welcher durch Erwärmen mit Kalilösung in Essigsäure und den Alkohol der Benzoësäure zerfällt und sagt:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 3, 254 u. 261.

„Diese Alkoholart scheint der Typus einer ganzen Classe neuer Alkohole zu sein, und ich bin eben mit der vollständigeren Untersuchung derselben beschäftigt“ [1]).

Im Verlaufe derselben fand er unter Anderem, dass durch Erhitzen mit concentrirtem weingeistigem Kali der Alkohol in Benzoësäure und Toluol gespalten wird, und letzteres daher zu dem Alkohol in derselben Beziehung steht, wie Sumpfgas zu Holzgeist [2]):

$$C_7H_8O + KOH = C_7H_5KO_2 + 2H_2$$
$$C_7H_8O + H_2 = C_7H_8 + H_2O.$$

Es gelang ihm dann, Toluol in Benzoësäurealkohol überzuführen; durch Einwirkung von Chlor auf den siedenden Kohlenwasserstoff erhielt er Chlorbenzyl, welches identisch ist mit dem, das er durch Behandlung des Alkohols mit Chlorwasserstoff dargestellt hatte. Beide gaben beim Erhitzen mit Kaliumacetat essigsaures Benzyl, welches durch Zersetzung mit Aetzkali den Alkohol lieferte [3]).

Letzteren hatten ausser Liebig und Wöhler die Chemiker übrigens schon vorher unter den Händen, ohne seine Natur zu erkennen. Fremy fand im Perubalsam das Cinnameïn, aus welchem er, durch Erhitzen mit Aetzkali, Zimmtsäure und Peruvin, $C_9H_{12}O$, erhielt [4]). Nach Plantamour ist letztere Verbindung, welche er auf dieselbe Weise darstellte und dabei ebenfalls die Bildung von Zimmtsäure beobachtete, zimmtsaures Aethyloxid; denn als er es mit Aetzkali zur Trockne erhitzte, erhielt er zimmtsaures Kali und einen brennbaren Dampf, welchen er für Aethylalkohol hielt. Er sagt, die Entstehung dieses Körpers, der zunächst auf diese indirecte und merkwürdige Art erhalten wurde, sei noch nicht erklärt [5]). Scharling stellte zuerst die richtige Zusammensetzung des Cinnameïns fest und gab an, man könne es als eine Art zusammengesetzter Aether ansehen. Das daraus erhaltene Peruvin, C_7H_8O, sei eine Art Alkohol und wahrscheinlich mit Cannizzaro's Verbindung identisch. Als er es mit Platinschwarz zusammenbrachte, entwickelte sich der Geruch des Bittermandelöls [6]).

Strecker sprach sich dann bestimmt dahin aus, dass das Cinnameïn der Zimmtsäureester des Benzylalkohols sei [7]); ebenso Kraut, nach welchem Fremy's Peruvin ein Gemisch von diesem Alkohol und Toluol, Plantamour's Verbindung aber reiner Benzylalkohol war. Die für Zimmtsäure gehaltene Säure war offenbar Benzoësäure, und der brennbare Dampf bestand aus Toluol [8]).

Der flüssige Theil des Perubalsams [9]) besteht hauptsächlich aus Benzylbenzoat und Benzylcinnamat, enthält aber auch etwas freien Benzyl-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 88, 129. [2]) Ibid. 90, 252. [3]) Ibid. 96, 246. [4]) Ibid. 30, 324. [5]) Ibid. 30, 341. [6]) Ibid. 97, 168. [7]) Lehrb. org. Chem. 1856, 456. [8]) Ann. Chem. Pharm. 107, 208. [9]) Der Perubalsam wurde, wie der Tolubalsam, zuerst von dem spanischen Arzte Monardes beschrieben (siehe S. 335, Anm.); letzterer stammt von Myroxylon toluifera und der erstere von Myroxylon

alkohol [1]). Beide Ester kommen auch im Tolubalsam vor [2]), und der letztere im flüssigen Storax [3]). Nach Tilden scheint auch im Kirschlorbeeröl, welches der Hauptmenge nach aus Benzaldehyd und dessen Cyanhydrin besteht, etwas Benzylalkohol enthalten zu sein [4]).

Die von Cannizzaro beobachtete Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bittermandelöl ist typisch für die aromatischen Aldehyde; es findet dabei zugleich Oxydation und Reduction statt:

$$C_6H_5.CHO + KOH = C_6H_5.CO.OK + H_2$$
$$C_6H_5.CHO + H_2 = C_6H_5.CH_2.OH.$$

Benzylalkohol entsteht auch durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Benzaldehyd [5]) und auch auf Benzoësäure [6]), während bekanntlich die fetten Säuren von Wasserstoff im Entstehungszustande nicht verändert werden. Auch Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$, wird durch Behandlung mit Natriumamalgam und Salzsäure zu Benzylalkohol reducirt [7]), welcher auch in reichlicher Menge entsteht, wenn man eine wasserhaltige, durch Salzsäure schwach sauer gehaltene, ätherische Lösung von Benzamid, $C_6H_5.CO.NH_2$, mit Natriumamalgam behandelt [8]).

Am besten erhält man ihn aus Benzylchlorid, welches man leicht aus Toluol gewinnt und das man durch zweistündiges Kochen mit Wasser und Bleihydroxid zersetzt [9]); oder man kocht es zwei Tage lang mit 20 bis 30 Theilen Wasser, wobei man 76 Procent der theoretischen Ausbeute erhält [10]).

Nach Mennier nimmt man gleiche Molecüle Kaliumcarbonat und Benzylchlorid und erhitzt mehrere Stunden mit 10 Theilen Wasser zum Sieden [11]).

Für seine Darstellung aus Benzaldehyd eignet sich Cannizzaro's Verfahren nicht, da alkoholisches Kali nur langsam einwirkt, selbst beim längeren Erhitzen, und ausserdem ein beträchtlicher Verlust durch Ver-

Pareirae, welcher Baum in Centralamerika, in dem Districte Costa del Balsamo einheimisch ist. Beide Balsame enthalten dieselben Bestandtheile, der Perubalsam aber auch noch andere, die im Tolubalsam nicht vorkommen, was auf der verschiedenen Art ihrer Gewinnung beruht. Während der letztere einfach durch Einschnitte in die Rinde gewonnen wird, lockert man dieselbe bei der Gewinnung des Perubalsams durch Schläge mit einem Hammer oder der Rückseite eines Beiles erst auf, verkohlt sie dann oberflächlich mit brennenden Fackeln oder Reissigbündel, worauf sie sich leicht wegnehmen lässt oder von selbst abfällt. Man umhüllt dann den Stamm mit Lappen oder Lumpen, welche den Balsam aufsaugen und die man, wenn sie damit gesättigt sind, mit Wasser erhitzt, wodurch der Balsam sich loslöst und zu Boden sinkt (Flückiger und Hanbury, Pharmacographia, 2. Ed., p. 205).

[1]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. **152**, 131. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 830. [3]) Laubenheimer, Ann. Chem. Pharm. **164**, 289. [4]) Pharm. Journ. Trans. (3) **5**, 761. [5]) Friedel, Ann. Chem. Pharm. **124**, 324. [6]) Herrmann, ibid. **132**, 75. [7]) Lippmann, ibid. **137**, 252. [8]) Guareschi, Gazz. chim. ital. **4**, 465; Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1462. [9]) Grimaux u. Lauth, Ann. Chem. Pharm. **143**, 80. [10]) Niederist, ibid. **196**, 353. [11]) Bull. soc. chim. **38**, 159.

harzung eintritt. Schüttelt man aber 10 Theile des Aldehyds mit einer Lösung von 9 Theilen Aetzkali in 6 Theilen Wasser, bis sich eine bleibende Emulsion bildet, und setzt zu dem Krystallbrei, welcher sich durch Ausscheidung von Kaliumbenzoat nach längerem Stehen bildet, soviel Wasser, dass eine klare Lösung erfolgt, so kann man den Benzylalkohol durch Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit entziehen. Man destillirt den Aether ab und reinigt den Rückstand, ohne ihn zu trocknen, durch Rectification. Man erhält so 92 Procent der theoretischen Ausbeute, während bei Anwendung von alkoholischem Kali nur 43 Procent erhalten wurden. Da aber Benzaldehyd nur zur Hälfte in den Alkohol übergeführt wird, so ist das Benzylchlorid ein besseres Material zu seiner Darstellung; aber letzteres ist schwerer rein zu erhalten als Benzaldehyd, und liefert daher weniger leicht ein reines Product. Wie erwähnt, ist es nicht zweckmässig, den Alkohol vor der Destillation zu trocknen; mit Calciumchlorid verbindet er sich langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen und von festem Aetzkali wird er angegriffen [1]).

Wenn man zu einer Lösung von Natrium in zwölf Theilen reinem Methylalkohol, auf je ein Atom des Metalls, zwei Molecüle Benzaldehyd fügt und am Rückflusskühler erwärmt, so scheidet sich bald massenhaft ein weisser Körper ab, welcher eine Verbindung von Methylbenzoat und Natriummethylat zu sein scheint, da er sich auch bildet, wenn man dieselben zusammen erwärmt. Setzt man das Erwärmen etwa zwei Tage fort, giebt dann Eisessig bis zur neutralen Reaction hinzu, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das sich durch Destillation in zwei Theile zerlegen lässt. Etwa zwei Drittel sieden bei 198° bis 210° und bestehen aus einem Gemische gleicher Molecüle Methylbenzoat, das bei 199° und Benzylalkohol, welcher bei 206° siedet. Dieselben lassen sich nicht trennen; indem man aber das Benzoat verseift, lässt sich reiner Benzylalkohol leicht gewinnen.

Der kleinere Theil des Productes, etwa 20 bis 30 Procent des angewandten Benzaldehyds, siedet bei 320° bis 324° und besteht aus Benzylbenzoat. Dasselbe ist polymer mit dem Aldehyd und entsteht daraus direct:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CHO \\ C_6H_5.CHO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Die Hauptreaction aber besteht darin, dass der Benzaldehyd, in Gegenwart von Natriummethylat, sich mit dem Methylalkohol zu Methylbenzoat und Benzylalkohol umsetzt:

$$2\,C_6H_5.CHO + CH_3.OH = C_6H_5.CO.OCH_3 + C_6H_5.CH_2.OH.$$

Die zwei letzteren scheinen sich dann wieder theilweise in Benzylbenzoat und Methylalkohol umzusetzen [2]).

Will man obige Reaction zur Darstellung von Benzylalkohol benutzen, so verseift man natürlich das ursprüngliche Product ohne Weiteres.

[1]) R. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 2394. [2]) L. Claisen, Privatmittheil.

Um ihn aus Perubalsam darzustellen, schüttelt man letzteren mit zwei Raumtheilen Kalilauge vom specifischen Gewichte 1·2 tüchtig durch, erschöpft die entstandene Emulsion mit Aether, destillirt aus dem Auszuge letzteren ab und erhitzt das zurückbleibende Oel mit der vierfachen Raummenge Kalilauge vom specifischen Gewichte 1·3, bis die zwei Schichten sich zu einer homogenen Lösung vereinigt haben. Der Krystallbrei, welcher sich nach dem Erkalten bildet, wird zwischen Leinwand ausgepresst und die Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, so lange destillirt, als noch die übergehende Flüssigkeit milchig erscheint. Man trennt dann den Alkohol vom wässerigen Destillat und entzieht letzteren den darin in Lösung enthaltenen durch Aether [1]).

Benzylalkohol ist eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 206° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 1·063 hat. In Wasser ist er nicht unlöslich, wie angegeben wurde, da 100 Theile Wasser von 17° 4 Theile lösen (R. Meyer). Erhitzt man ihn mit Jodwasserstoff und etwas Phosphor auf 170° bis 180°, so wird er fast vollständig zu Toluol reducirt, und es bildet sich nur eine sehr geringe Menge hochsiedender Körper [2]). Seine anderen charakteristischen Reactionen, welche Cannizzaro ermittelte, sind schon oben aufgeführt worden.

Aether des Benzyls.

(259) Benzylmethyläther, $C_6H_5.CH_2.O.CH_3$, erhielt Sintenis durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Methylalkohol und Aetzkali [3]). Er ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 167° bis 168° siedet, und von Chlor in der Kälte unter Bildung von Benzaldehyd und Methylchlorid zersetzt wird:

$$C_6H_5.CH_2.OCH_3 + Cl_2 = C_6H_5.COH + CH_3Cl + HCl.$$

Benzyläthyläther, $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5$, entsteht, wenn man Benzylchlorid mit alkoholischem Kali kocht, und ist eine leichte, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 182° bis 184° siedet [4]). Chlor zersetzt ihn in der Kälte analog dem Methyläther; bei Siedehitze aber entsteht Benzoylchlorid:

$$C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5 + 2\,Cl_2 = C_6H_5.COCl + C_2H_5Cl + 2\,HCl.$$

In Gegenwart von Jod erhält man Aethyljodid und Parachlorbenzaldehyd, $C_6H_4Cl.COH$ (Sintenis).

Brom wirkt ähnlich, indem sich zunächst Benzaldehyd, Aethylbromid und Bromwasserstoff bilden; letzterer zerlegt dann einen anderen Theil des Aethers in Benzylbromid und Aethylbromid, und der Benzaldehyd wird durch überschüssiges Brom in Benzoylbromid verwandelt [5]).

[1]) Kachler, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 512. [2]) Gräbe, ibid. 8, 1054. [3]) Ann. Chem. Pharm. 161, 334. [4]) Cannizzaro, Jahresb. 1856, 582. [5]) Paterno, Gaz. chim. ital. 1, 586.

Dibenzyläther oder Benzyloxid, $(C_6H_5.CH_2)_2O$, erhielt Cannizzaro, indem er Benzylalkohol mit Bortrioxid auf 120° bis 125° erhitzte und das Product mit Wasser und Kaliumcarbonat behandelte. Bei der Destillation des getrockneten Oeles ging zuerst unveränderter Benzylalkohol über, dann der Aether, und ein harzartiger Kohlenwasserstoff blieb in der Retorte zurück. Dibenzyläther ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 310° bis 315° siedet und einen schwach indigoblauen Schiller zeigt. Erhitzt man ihn in einer verschlossenen Röhre einige Grade über 315°, so zersetzt er sich in Toluol und Benzaldehyd; zugleich bildet sich sehr wenig des harzigen Kohlenwasserstoffs. Dibenzyläther entsteht auch in kleiner Menge, neben verschiedenen Kohlenwasserstoffen, wenn man Benzylchlorid mit Wasser auf 190° erhitzt [1]).

Benzylphenyläther, $C_6H_5.CH_2.O.C_6H_5$, erhält man durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Kaliumphenat und Weingeist auf 100° [2]). Er bildet perlmutterglänzende Schuppen, schmilzt bei 38° bis 39° und siedet bei 286° bis 287° (Sintenis). Erhitzt man ihn mit concentrirter Salzsäure auf 100°, so zerfällt er in Benzylchlorid und Phenol; ähnlich wirkt Bromwasserstoff. Chlor greift ihn in der Kälte an, unter Bildung von Benzylchlorid und Substitutionsproducten des Phenols; analog ist die Einwirkung von Brom. Bei Gegenwart von Quecksilberoxid dagegen entstehen Substitutionsproducte des Aethers (Sintenis).

			Schmelzp.	Siedep.
Benzylchlorphenyläther,	$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}O$,	lange Nadeln	70–71°	—
Benzylbromphenyläther,	$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}O$,	lange Nadeln	59–59·5°	—
Benzylorthokresyläther [3]),	$\left.\begin{matrix}C_6H_5.C\,H_2\\C\,H_3.C_6H_4\end{matrix}\right\}O$,	flüssig	—	285–290°
Benzylparakresyläther,	$\left.\begin{matrix}C_6H_5.C\,H_2\\C\,H_3.C_6H_4\end{matrix}\right\}O$,	sechss. Prismen	41°	—

Benzyläther der Dihydroxybenzole entstehen, wenn letztere mit Benzylbromid und alkoholischem Kali erwärmt werden [4]).

	Schmelzpunkt
Benzylhydrochinon, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\O.CH_2.C_6H_5\end{matrix}\right.$, grosse, silberglänzende Schuppen . . .	122°
Dibenzylhydrochinon, $C_6H_4(O.CH_2.C_6H_5)_2$, glänzende Tafeln	130°
Dibenzylresorcin, $C_6H_4(O.CH_2.C_6H_5)_2$, kleine glänzende Tafeln	76°
Dibenzylpyrocatechin, $C_6H_4(O.CH_2.C_6H_5)_2$, gelbliche Nadeln	61°

1) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **139**, 307. 2) Lauth u. Grimaux, ibid. **143**, 81. 3) Städel, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 898. 4) Schiff und Pellizzari, Ann. Chem. Pharm. **221**, 365.

Benzylester.

(260) Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, wurde von Cannizzaro durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Benzylalkohol und von Chlor auf siedendes Toluol [1]) erhalten. Man stellt es nach letzterer Methode im Grossen dar, indem man Toluol in grossen Glasballons durch ein Chlorcalciumbad erhitzt und Chlor so einleitet, dass es womöglich nur mit dem Dampfe des Toluols in Berührung kommt. Zu diesem Zwecke lässt man das Zuleitungsrohr, das aus Blei, am Ende aber aus Glas besteht, nur wenig in die siedende Flüssigkeit eintauchen. Die Dämpfe werden in einer Kühlschlange condensirt und die entweichende Salzsäure in Wasser geleitet. Das Product wird mit natronhaltigem Wasser gewaschen und das Benzylchlorid von unverändertem Toluol und den höheren Substitutionsproducten durch Destillation getrennt.

Es ist eine farblose, stechend aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Dampf heftig zu Thränen reizt und die Schleimhäute aufs Empfindlichste angreift. Es siedet bei 176° und hat bei 14° das specif. Gewicht 1·107. Da es so leicht doppelte Zersetzung eingeht, so benutzt man es zur Darstellung anderer Benzylverbindungen, und es findet auch eine ausgedehnte Anwendung in der Synthese kohlenstoffreicherer Körper der aromatischen Gruppe. Ferner verwendet man es in der Farbentechnik und zur Gewinnung von Benzaldehyd.

Benzylbromid, $C_6H_5.CH_2Br$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzylalkohol und von Brom auf siedendes Toluol [2]). Es ist eine Flüssigkeit, die Anfangs an Kresse, dann an Senföl erinnernd riecht und deren Dampf sehr heftig zu Thränen reizt; sie siedet bei 198° bis 199° und hat bei 22° das specifische Gewicht 1·438.

Benzyljodid, $C_6H_5.CH_2J$, erhielt Cannizzaro in unreinem Zustande durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Benzylalkohol. Lieben stellte die reine Verbindung dar, indem er Benzylchlorid mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure drei Wochen lang im Dunkeln stehen liess [3]). Es bildet sich auch durch Einwirkung von Kaliumjodid auf Benzylchlorid [4]) und ist ein farbloser, krystallinischer Körper, welcher furchtbar heftig zu Thränen reizt, wenig in Weingeist, aber leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Es schmilzt bei 24° zu einer Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1·7335 hat; beim stärkeren Erhitzen färbt es sich roth und zerfällt bei etwa 240°, wo es zu sieden anfängt, in Jod, Jodwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff, welcher wie Toluol riecht.

[1]) Beilstein u. Geitner, Ann. Chem. Pharm. **139**, 337. [2]) Kekulé, ibid. **137**, 139; Cannizzaro, ibid. **141**, 198; Beilstein, ibid. **143**, 369; Lauth und Grimaux, ibid. **145**, 113. [3]) Zeitschr. Chem. [2] **6**, 736. [4]) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 311.

Benzylnitrat, $C_6H_5.CH_2.NO_3$, scheint durch Einwirkung von Silbernitrat auf Benzylchlorid zu entstehen; das Product zersetzt sich aber bei der Destillation, wobei sich rothe Dämpfe stürmisch entwickeln und Benzaldehyd und Benzoësäure übergehen [1].

Dieselben Producte entstehen, wenn man Benzyljodid mit Silbernitrit behandelt [2].

(261) Benzylacetat, $C_6H_5.CH_2.C_2H_3O_2$, erhielt Cannizzaro durch Destillation von Benzylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure, sowie durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Kaliumacetat und Weingeist. Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 206⁰ siedet und bei 16·5⁰ das specif. Gewicht 1·057 hat [3]. Durch Einwirkung von Natrium geht es in den Benzylester der Hydrozimmtsäure oder Benzylessigsäure über:

$$4\,C_6H_5.CH_2.O.CO.CH_3 + 2\,Na =$$
$$2\,C_6H_5.CH_2.O.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2\,NaO.CO.CH_3 + H_2.$$

		Siedepunkt
Benzylpropionat,	$C_7H_7.O.C_3H_5O_2$	219⁰ bis 220⁰
Benzylbutyrat,	$C_7H_7.O.C_4H_7O_2$	238⁰ bis 240⁰

Natrium wirkt auf diese Ester analog wie auf Benzylacetat ein (Conrad und Hodgkinson). Die so entstehenden Verbindungen werden später beschrieben.

Benzyloxalat, $(C_6H_5.CH_2)_2C_2O_4$, entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Silberoxalat [4] und durch Erhitzen von Benzylalkohol mit Oxalsäure [5]. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, blendend weissen Krystallschuppen, welche bei 80·5⁰ schmelzen.

Isonitrosobenzyläther, $C_6H_5.CH_2.O.N{=}CH.CO.CH_3$, erhält man durch Erhitzen von Benzylchlorid mit einer Lösung von Natrium und Isonitrosoaceton (Bd. 3, §. 378, und Bd. 4, Anmerk., S. 153) in absolutem Alkohol. Er krystallisirt aus Ligroïn in farblosen Tafeln, welche einen angenehmen Blumengeruch besitzen und bei 45⁰ bis 46⁰ schmelzen [6].

Acetoximbenzyläther, $C_6H_5.CH_2.O.N{=}C(CH_3)_2$, wird in ähnlicher Weise aus Acetoxim erhalten und ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Aceton und Benzylhydroxylamin zerfällt:

$$C_6H_5.CH_2.O.N{=}C(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_5.CH_2.O.NH_2 + CO(CH_3)_2.$$

Man erhält so Benzylhydroxyammoniumchlorid, welches in silberglänzenden Schuppen krystallisirt und beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Benzyljodid übergeht [7]:

$$C_6H_5.CH_2.O.NH_3Cl + 3\,HJ = C_6H_5.CH_2J + NH_4Cl + H_2O + J_2.$$

1) Brunner, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1744. 2) van Renesse, ibid. 9, 1454. 3) Conrad u. Hodgkinson, Liebig's Ann. 193, 298. 4) Beilstein und Kuhlberg, ibid. 147, 341. 5) Dumas u. Demarçay, Compt. rend. 83, 688. 6) Meyer u. Ceresole, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 3071. 7) Janny, ibid. 16, 170.

Substitutionsproducte des Benzylalkohols und seiner Derivate.

(262) Durch die Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure auf Benzylalkohol entstehen keine Substitutionsproducte, da dieselben oxydirend wirken. Seine Ester aber sind der directen Substitution fähig und, wenn ein Atom Wasserstoff ersetzt wird, entstehen Paraverbindungen, aus denen man die entsprechenden Alkohole darstellen kann. So erhält man Parachlorbenzylalkohol, $C_6H_4Cl.CH_2.OH$, indem man sein Chlorid oder Bromid mit Wasser kocht:

$$C_6H_4Cl.CH_2Br + H_2O = C_6H_4Cl.CH_2.OH + HBr.$$

Man kann auch die Haloïdester durch Kochen mit Alkohol und Kaliumacetat in das Acetat verwandeln und dieses mit wässerigem Ammoniak erhitzen:

$$C_6H_4Cl.CH_2.O.C_2H_3O + NH_3 = C_6H_4Cl.CH_2.OH + C_2H_3O.NH_2.$$

Vermittelst der letzteren Reaction hat man die höher chlorirten Benzylchloride in die betreffenden Alkohole verwandelt.

Paranitrobenzylalkohol erhält man leicht, indem man Benzylacetat oder Benzyloxalat nitrirt und das Product mit Ammoniak erhitzt.

Wie schon früher erwähnt, erhält man Chlorsubstitutionsproducte des Benzylchlorids, wenn man es in der Kälte oder in Gegenwart von Jod mit Chlor behandelt, sowie, wenn man Chlor auf den Dampf der siedenden, gechlorten Toluole einwirken lässt. Letztere Methode ist nach Beilstein und Kuhlberg die bessere und wird jetzt allgemein angewandt.

In ähnlicher Weise stellt man Bromsubstitutionsproducte dar; hier hat es sich gezeigt, dass bei Einwirkung von Brom auf siedendes Orthobromtoluol die Substitution im Methyl nur schwierig stattfindet.

Paranitrotoluol wird von Brom bei höherer Temperatur in Paranitrobenzylbromid verwandelt; ebenso leicht lassen sich Paranitrobenzylchlorid und Metanitrobenzylbromid gewinnen, aber nicht die Orthoverbindungen. Erhitzt man Orthonitrotoluol mit Brom, so entsteht kein Orthonitrobenzylbromid, sondern es bildet sich nach Wachendorff Dibromorthonitrotoluol, $C_6H_2Br_2(NO_2)CH_3$, welches von Kaliumacetat oder Silberacetat selbst bei 160° nicht angegriffen wird [1]). Dasselbe hat die auffallende Eigenschaft, sich in wässerigen Alkalien zu lösen und durch Mineralsäuren wieder gefällt zu werden, weshalb Greiff es näher untersuchte und fand, dass es kein Dibromnitrotoluol, sondern die damit isomere Dibromorthamidobenzoësäure, $C_6H_2Br_2(NH_2)CO_2H$, ist [2]). Da die

[1]) Ann. Chem. Pharm. **185**, 259. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 288.

Isomeren des Orthonitrotoluols sich gegen Brom ganz verschieden verhalten, so muss es durch die Orthostellung bedingt sein, dass ein Austausch zwischen dem Sauerstoff des Nitroxyls und des Wasserstoffs des Methyls stattfindet. Wie diese Atomwanderung im Molecül vor sich geht, ist noch zu entscheiden; vielleicht bildet sich zunächst Orthonitrobenzylbromid, welches durch das Nitroxyl in Orthoamidobenzoësäure verwandelt wird, ähnlich wie Salpetersäure das Benzylchlorid zu Benzoësäure oxydirt.

(263) Parachlorbenzylalkohol, $C_6H_4Cl.CH_2.OH$, entsteht, wenn man das entsprechende Bromid oder Chlorid mit Wasser kocht [1]), oder Parachlorbenzylacetat mit wässerigem Ammoniak auf 100⁰ erhitzt [2]). Er löst sich leicht in Alkohol, kaum in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, aus dem er in langen Spiessen krystallisirt, welche bei 70·5⁰ schmelzen (Jackson und Field). Oxydationsmittel führen ihn in Parachlorbenzoësäure über:

			Schmelzpunkt
Dichlorbenzylalkohol [3]),	$C_6H_3Cl_2.OH$,	Nadeln . .	77⁰
Trichlorbenzylalkohol [4]),	$C_6H_2Cl_3.OH$,	Krystalle . .	—
Tetrachlorbenzylalkohol [5]),	$C_6H\,Cl_4.OH$,	Krystalle . .	—
Pentachlorbenzylalkohol [6]),	$C_6Cl_5.OH$,	kurze Nadeln	193⁰

Parachlorbenzyläthyläther, $C_6H_4Cl.CH_2.O.C_2H_5$, bildet sich beim Erhitzen von Parachlorbenzylchlorid [7]) oder Parachlorbenzylacetat [8]) mit weingeistiger Kalilösung; er ist eine Flüssigkeit, welche bei 215⁰ bis 218⁰ siedet [9]) und von Chlor in der Kälte in Aethylchlorid und Parachlorbenzaldehyd gespalten wird.

Phenylchlorcarbyläthyläther oder Benzyläthoxylchlorid, $C_6H_5.CHCl.O.C_2H_5$, entsteht beim anhaltenden Kochen von Benzylidenchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, mit alkoholischem Ammoniak. Er ist eine Flüssigkeit, welche bei 210⁰ bis 212⁰ siedet und von concentrirter Salpetersäure in Aethylmetanitrobenzoat, $C_6H_4(NO_2)CO.OC_2H_5$, übergeführt wird [10]).

Parachlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, wurde mit etwas der Orthoverbindung gemischt, durch Chloriren von Benzylchlorid in Gegenwart von Jod und durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Monochlortoluol als eine bei 213⁰ bis 214⁰ siedende Flüssigkeit erhalten [11]). Rein wurde es aus Parachlortoluol dargestellt [12]); es krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Nadeln oder Prismen, welche bei 29⁰ schmelzen, leicht sublimiren, aromatisch riechen und die Schleimhäute äusserst heftig angreifen.

[1]) Jackson und Field, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 905; Amer. chem. Journ. **2**, 88. [2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **147**, 344. [3]) Ibid. **147**, 350. [4]) Ibid. **152**, 241. [5]) Ibid. 245. [6]) Ibid. 246. [7]) Naquet, ibid. Suppl. [2], 250. [8]) Neuhof, ibid. **147**, 345. [9]) Sintenis, ibid. **161**, 335. [10]) Hübner und Bente, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 805. [11]) Neuhof, Ann. Chem. Pharm. **146**, 320. [12]) Jackson u. Field, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 904.

			Schmelzp.	Siedep.
Dichlorbenzylchlorid [1]),	$C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$,	flüssig . .	—	241°
Trichlorbenzylchlorid [2]),	$C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$,	flüssig . .	—	273°
Tetrachlorbenzylchlorid [3]),	$C_6HCl_4.CH_2Cl$,	flüssig . .	—	296°
Pentachlorbenzylchlorid [4]),	$C_6Cl_5.CH_2Cl$,	feine Nadeln	103°	325°–327°

Parachlorbenzylbromid, $C_6H_4Cl.CH_2Br$, ist ein dem Chlorid sehr ähnlicher Körper, welcher bei 48·5° schmilzt [5]).

Parachlorbenzylacetat, $C_6H_4Cl.CH_2.O.C_2H_3O$, erhält man durch Kochen des Chlorids mit absolutem Alkohol und Kaliumacetat; es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 240° siedet [6]).

Parabrombenzylalkohol, $C_6H_4Br.CH_2.OH$, bildet sich, wenn man das Bromid einige Tage mit Wasser kocht; aus der heissen Lösung krystallisirt er in flachen, perlglänzenden, elastischen Nadeln, welche bei 69° schmelzen, aromatisch riechen und sich mit Wasserdampf nur langsam verflüchtigen [7]).

Parabrombenzylbromid, $C_6H_4Br.CH_2Br$. Zur Darstellung desselben benutzt man das Gemisch von Parabromtoluol und Orthobromtoluol, das man direct aus Toluol erhält, erhitzt es zum Sieden und leitet Bromdampf zu. Nachdem die berechnete Menge zugetreten ist, lässt man erkalten, wobei ein Theil des Bromids sich in grossen, rhombischen Prismen ausscheidet. Der flüssig gebliebene Theil wird mit Wasserdampf destillirt, wobei die Orthoverbindung vor dem Parabrombenzylbromid übergeht. Letzteres bildet sich auch leicht, wenn auf das Gemisch der Bromtoluole mit Brom im Licht, am besten Sonnenlicht, einwirkt, wobei man es in dicken, langen, wasserhellen Prismen erhält [8]). Parabrombenzylbromid krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 61° schmelzen und sich mit Wasser verflüchtigen; es riecht angenehm aromatisch, greift aber die Augen, die Nase und den Schlund sehr heftig an [9]).

Parabrombenzylacetat, $C_6H_4Br.CH_2.O.C_2H_3O$, ist eine Flüssigkeit, welche angenehm, dem Essigäther etwas ähnlich riecht und sich bei der Destillation zersetzt [10]).

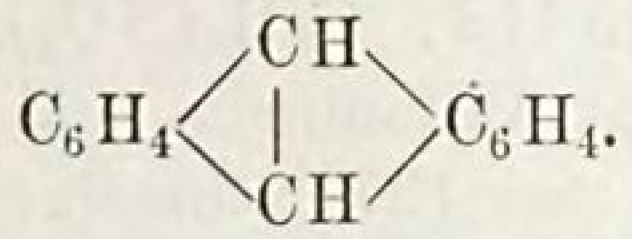
Metabrombenzylbromid, $C_6H_4Br.CH_2Br$, wird ähnlich wie die Paraverbindung erhalten; die Ausbeute ist aber schlecht. Es krystallisirt in Blättern oder Nadeln, welche bei 41° schmelzen, aromatisch, aber anders wie die Paraverbindung riechen und ebenfalls die Schleimhäute heftig angreifen. Mit Wasserdampf verflüchtigt es sich nur schwierig; merkwürdiger Weise aber leicht mit Aether und auch ziemlich leicht mit Alkohol. Von Chromsäurelösung wird es nicht angegriffen;

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **146**, 146, 326. [2]) Ibid. **150**, 290. [3]) Ibid. 299. [4]) Ibid. 302. [5]) Field u. Jackson, loc. cit. [6]) Neuhof, Ann. Chem. Pharm. **147**, 345. [7]) Jackson und Lowry, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1209. [8]) Schramm, ibid. **17**, 2922; **18**, 350. [9]) Ibid. **8**, 1672; **9**, 931. [10]) Jackson u. Lowry, ibid. **10**, 1209.

aber der entsprechende Alkohol, der nicht weiter untersucht wurde, wird von ihr zu Metabrombenzoësäure oxydirt [1]).

Orthobrombenzylalkohol, $C_6H_4Br.CH_2.OH$, krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Nadeln, welche bei 80° schmelzen und sich mit Wasserdampf leicht verflüchtigen [2]).

Orthobrombenzylbromid, $C_6H_4Br.CH_2Br$, bildet sich nur schwierig und wurde nicht rein erhalten, da es sich bei der Destillation zersetzt. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche noch nicht bei — 15° erstarrt, sich mit Wasserdampf verflüchtigt, aromatisch riecht und heftig auf die Schleimhäute wirkt; ein Tropfen auf die Zunge gebracht wirkt höchst schmerzhaft [3]). Bringt man Natrium zu seiner ätherischen Lösung, so bilden sich verschiedene Producte, worunter Anthracen:



Parajodbenzylalkohol, $C_6H_4J . CH_2 . OH$, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Schuppen und aus kochendem Wasser in langen Nadeln, welche aromatisch riechen und bei 71·7° schmelzen [4]).

Parajodbenzylbromid, $C_6H_4J.CH_2Br$, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf erhitztes Parajodtoluol und krystallisirt aus Alkohol in flachen, weissen Nadeln, welche bei 78·7° schmelzen, aromatisch riechen und die Schleimhäute weniger heftig angreifen, als die Brombenzylbromide. Kochendes Wasser führt es in den Alkohol über [5]).

(264) Paranitrobenzylalkohol, $C_6H_4(NO_2)CH_2.OH$, erhält man durch Erhitzen seines Acetats oder Oxalats mit Ammoniak auf 100° [6]), sowie durch Einwirkung von Natronlauge auf Paranitrobenzaldehyd [7]). Er krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln, welche sich am Licht färben und bei 93° schmelzen. Bei der Oxydation liefert er Paranitrobenzoësäure.

Paranitrobenzylchlorid, $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl$, erhält man neben der Ortho- und Metaverbindung, durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Benzylchlorid [8]), wobei man die Säure am besten auf — 15° abkühlt und dann das Chlorid eintropft [9]). Es entsteht auch, wenn man Paranitrotoluol bei 185° bis 190° mit Chlor behandelt [10]). Aus sie-

1) Jackson, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 932. 2) Jackson u. White, Amer. chem. Journ. **2**, 315. 3) Jackson, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 932. 4) Jackson u. Mabery, ibid. **11**, 56; Amer. chem. Journ. **2**, 251. 5) Jackson und Mabery, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 56; Amer. chem. Journ. **2**, 251. 6) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **147**, 343. 7) Basler, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2715. 8) Beilstein u. Geitner, Ann. Chem. Pharm. **139**, 327; Grimaux, ibid. **145**, 146; Abelli, Gaz. chim. ital. **13**, 97. 9) Strakosch, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1056. 10) Wachendorff, Ann. Chem. Pharm. **185**, 271.

dendem Alkohol krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 70° schmelzen.

Durch eine alkalische Lösung von Pyrogallol oder Pyrogallussäure wird es zu Paranitrotoluol reducirt [1]).

Paranitrobenzylbromid, $C_6H_4(NO_2)CH_2Br$, bildet sich, wenn man Paranitrotoluol mit Brom auf 120° bis 130° erhitzt, während, wenn man etwas Ferrobromid zusetzt, welches als Bromüberträger dient, die Reaction schon bei 70° bis 80° stattfindet [2]). Aus Aetheralkohol krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in dünnen Tafeln, welche bei 99° bis 100° schmelzen. Auf der Haut erzeugt es einen brennenden Schmerz, und die Dämpfe der heissen, alkoholischen Lösung greifen die Schleimhäute in unerträglicher Weise an (Wachendorff).

Paranitrobenzyljodid, $C_6H_4(NO_2)CH_2J$, erhält man durch Erwärmen des Chlorids mit Kaliumjodid und Weingeist; es krystallisirt in vierseitigen Tafeln, die bei 127° schmelzen und deren Dampf heftig zu Thränen reizt [3]).

Paranitrobenzylnitrat, $C_6H_4(NO_2)CH_2NO_3$, erhielten Beilstein und Kuhlberg durch Einwirkung von höchst concentrirter Salpetersäure auf den Alkohol und hielten es für Dinitrobenzylalkohol. Städel fand aber, dass es beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Salpetersäure abspaltet und bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure liefert [4]), und Orth stellte es dann durch Erwärmen des Chlorids mit Alkohol und Silbernitrat dar [5]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen, und aus Weingeist in langen, flachen Nadeln, welche bei 71° schmelzen.

Paranitrobenzylacetat, $C_6H_4(NO_2)CH_2 . C_2H_3O_2$, entsteht durch Auflösen von Benzylacetat in gut gekühlter, höchst concentrirter Salpetersäure (Beilstein und Kuhlberg), sowie durch Erhitzen des Chlorids mit Kaliumacetat und Weingeist (Grimaux). Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, blassgelben Nadeln, welche bei 78° schmelzen.

Paranitrobenzyloxalat, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_2C_2O_4$, erhielten Beilstein und Kuhlberg durch Auflösen von Benzyloxalat in concentrirter Salpetersäure; beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak wird es in Alkohol verwandelt; über seine Eigenschaften ist sonst nichts angegeben.

(265) Metanitrobenzylalkohol, $C_6H_4(NO_2)CH_2 . OH$, erhielt Grimaux, neben Metanitrobenzoësäure, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Metanitrobenzaldehyd als eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt, aber unter einem Druck von 3 mm bei 178° bis 180° siedet [6]).

[1]) Pellizzari, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref. 150. [2]) Scheufeln, Ann. Chem. Pharm. 231, 177. [3]) Kumpf, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1074. [4]) Ibid. **14**, 903. [5]) Ibid. **15**, 1136. [6]) Zeitschr. Chem. 1867, 562.

Metanitrobenzylchlorid, $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol; es krystallisirt aus heissem Petroleumäther in langen, hellgelben Nadeln, welche bei 45° bis 47° schmelzen und auf der Haut ein schmerzhaftes Jucken und Brennen erzeugen [1]).

Orthonitrobenzylalkohol, $C_6H_4(NO_2)CH_2.OH$. Wenn man einem Hunde Orthonitrotoluol eingiebt, so geht es in den Harn als Orthonitrobenzoësäure und orthonitrotoluolsaurer Harnstoff, $2C_{13}H_{15}NO_9.CO(NH_2)_2 + 5H_2O$, über, welcher in langen Nadeln krystallisirt, die sehr leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Kocht man ihn mit Barytwasser und zersetzt das gebildete Salz mit Schwefelsäure, so erhält man Orthonitrotoluolsäure, $C_{13}H_{15}NO_9$, eine asbestartige, krystallinische Masse, die in Wasser und Weingeist äusserst löslich ist und stark sauer reagirt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in eine syrupartige Säure und in Orthonitrobenzylalkohol [2]), den man auch durch Einwirkung von Natronlauge auf Orthonitrobenzaldehyd erhalten hat [3]). Er ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in langen, feinen Nadeln, welche bei 74° schmelzen, sich sublimiren lassen, aber beim raschen Erhitzen verpuffen.

Orthonitrobenzylchlorid, $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl$, bildet sich, wie schon erwähnt, neben seinen Isomeren, beim Nitriren von Benzylchlorid und wurde aus dem Producte zuerst von Kumpf rein erhalten [4]). Es entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol [5]). Es krystallisirt aus Petroleumäther in grossen Rhomboëdern, welche bei 48° bis 49° schmelzen.

Orthonitrobenzyljodid, $C_6H_4(NO_2)CH_2J$, erhält man durch Erhitzen des Chlorids mit Kaliumjodid und Weingeist; es bildet rhomboëdrische Blättchen, welche bei 75° schmelzen und deren Dämpfe stark zu Thränen reizen.

Orthamidobenzylalkohol, $C_6H_4(NH_2)CH_2.OH$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und Zinkstaub auf Orthonitrobenzylalkohol in weingeistiger Lösung. Er krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, welche bei 82° schmelzen, sich am Lichte und an der Luft bräunlich färben und schwach anilinähnlich riechen. Mit Säuren bildet er leicht lösliche, krystallisirende Salze [6]).

[1]) Gabriel u. Borgmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2064. [2]) Jaffé, Hoppe-Seyler's Zeitschr. 2, 47. [3]) Friedländer und Henriques, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2801. [4]) Ibid. 17, 1073. [5]) Gabriel und Borgmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2064. [6]) Friedländer und Henriques, ibid. 15, 2109.

Schwefelverbindungen des Benzyls.

(266) Benzylhydrosulfid oder Benzylmercaptan, $C_6H_5.CH_2.SH$, erhielt Märcker durch Erwärmen von Benzylchlorid oder Benzylbromid mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumhydrosulfid [1]). Otto gewann es durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Kaliumthiosulfat [2]), und Böttinger durch Schmelzen von Thiobenzaldehyd, $C_6H_5.CSH$, mit Aetzkali, wobei sich zugleich Benzyldisulfid und wenig Benzoësäure bilden [3]).

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unangenehm lauchartig riecht, die Augen stark zu Thränen reizt, bei 194⁰ bis 195⁰ siedet und bei 20⁰ das specifische Gewicht 1·058 hat. An der Luft oxydirt es sich langsam, bei Gegenwart von Ammoniak rascher zu Benzyldisulfid; dasselbe entsteht auch durch Einwirkung einer ätherischen Bromlösung.

Quecksilberbenzylmercaptid, $(C_6H_5.CH_2S)_2Hg$, entsteht beim Erhitzen des Hydrosulfids mit Quecksilberoxid; es krystallisirt aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln. Bringt man Quecksilberchlorid mit dem Mercaptan in alkoholischer Lösung zusammen, so entsteht ein weisser Niederschlag von $C_6H_5.CH_2.S.HgCl$.

Bleibenzylmercaptid, $(C_6H_5.CH_2S)_2Pb$, erhält man durch Mischen heisser, alkoholischer Lösungen von Bleizucker und Benzylmercaptan in gelben Blättchen.

Parachlorbenzylhydrosulfid, $C_6H_4Cl.CH_2.SH$, bildet sich beim Kochen von Parachlorbenzylchlorid mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumhydrosulfid. Nach Beilstein erhält man es in schönen, glänzenden Krystallen, welche bei 84⁰ bis 85⁰ schmelzen [4]), während nach Jackson und White es eine ölige Flüssigkeit ist, welche höchst widrig und durchdringend riecht und beim Abkühlen in Krystallen erstarrt, die bei 19⁰ bis 20⁰ schmelzen [5]).

Paranitrobenzylhydrosulfid, $C_6H_4(NO_2)CH_2.SH$, krystallisirt aus Weingeist in farblosen, glänzenden Blättchen, welche bei 140⁰ schmelzen [6]).

Benzyläthylsulfid, $C_6H_5.CH_2.S.C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine Lösung von Natrium in Benzylhydrosulfid und ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche durchdringend, dem gewöhnlichen Mercaptan ähnlich riecht und bei 214⁰ bis 216⁰ siedet [7]).

Benzylorthothioformiat, $(C_6H_5.CH_2.S)_3CH$, entsteht beim

1) Ann. Chem. Pharm. **136**, 75. 2) Zeitschr. Chem. [2] **6**, 23. 3) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1055. 4) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. **116**, 347; **147**, 346. 5) Amer. chem. Journ. **2**, 167. 6) Strakosch, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 598. 7) Märcker. Ann. Chem. Pharm. **140**, 88.

Erhitzen einer wässerigen Lösung von Natriumbenzylmercaptid mit Chloroform; es scheidet sich aus heissem Alkohol in farblosen Krystallen ab, welche bei 98° schmelzen. Erhitzt man es mit rauchender Salzsäure auf 250°, so wird es in Benzylmercaptan und Ameisensäure zerlegt [1]).

Benzylsulfid, $(C_6H_5.CH_2)_2S$, erhielt Märcker durch Erhitzen von Benzylchlorid mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfid. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen, blendend weissen Blättern und aus Aether oder Chloroform in prächtigen, grossen und dicken, rhombischen Tafeln [2]), welche bei 49° schmelzen.

Bei der Destillation spaltet es sich in Stilben, $C_{14}H_{12}$, und Schwefelwasserstoff; nebenbei entstehen Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$, Tolallylsulfid, $C_{14}H_{10}S$, und Thionessal, $C_{28}H_{20}S$.

Methyljodid und Benzylsulfid wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, auf einander ein unter Bildung von Benzyldimethylsulfinjodid, $C_6H_5.CH_2(CH_3)_2SJ$, und Trimethylsulfinjodid, $(CH_3)_3SJ$, indem erst folgende Reaction stattfindet:

$$2\,CH_3J + (C_6H_5.CH_2)_2S = (CH_3)_2S + 2\,C_6H_5.CH_2J.$$

Das Methylsulfid vereinigt sich dann mit den Jodiden zu den oben erwähnten Verbindungen. Zieht man das Product mit Wasser aus, schüttelt mit Silberchlorid und fällt das Filtrat fractionirt mit Platinchlorid, so scheidet sich zuerst Benzyldimethylsulfinplatinchlorid, $[C_6H_5.CH_2(CH_3)_2S]_2PtCl_6$, aus, welches aus heissem Wasser in schönen, langen, orangerothen Nadeln krystallisirt [3]).

Cahours [4]), welcher ebenfalls die Einwirkung von Methyljodid auf Benzylsulfid untersucht hat, giebt folgende Gleichung:

$$3\,CH_3J + (C_6H_5.CH_2)_2S = (CH_3)_3SJ + 2\,C_6H_5.CH_2J.$$

Umgekehrt wirken Benzylbromid und Methylsulfid in folgender Weise auf einander ein:

$$C_6H_5.CH_2Br + 2\,(CH_3)_2S = (CH_3)_3SBr + C_6H_5.CH_2.S.CH_3.$$

Ist zugleich Methylalkohol zugegen, so entsteht Benzylmethyläther anstatt Benzylmethylsulfid:

$$C_6H_5.CH_2Br + (CH_3)_2S + 2\,CH_3.OH =$$
$$(CH_3)_3SBr + C_6H_5.CH_2.O.CH_3 + H_2O.$$

Benzyloxysulfid, $(C_6H_5.CH_2)_2SO$, bildet sich durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das Sulfid; es krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Blättchen, welche bei 133° schmelzen [5]) und durch weitere Oxydation mit Salpetersäure in Schwefelsäure und Benzoësäure übergeführt werden (Märcker).

[1]) Dennstedt, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2265. [2]) Forst, Ann. Chem. Pharm. **178**, 671. [3]) Schöller, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1274. [4]) Compt. rend. **80**, 1319. [5]) Otto und Lüders, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1284.

Benzyldisulfid, $(C_6H_5.CH_2)_2S_2$, erhält man am besten durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung auf Benzylmercaptan; es bildet sich auch, wenn man Benzylchlorid in alkoholischer Lösung mit Kaliumdisulfid behandelt, und krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Blättchen, welche bei 66⁰ bis 67⁰ schmelzen. Wasserstoff im Entstehungszustande führt es wieder in Benzylmercaptan über (Märcker). Beim Erhitzen liefert es dieselben Producte wie Benzylsulfid.

Benzyldioxysulfid oder Dibenzylsulfon, $(C_6H_5.CH_2)_2SO_2$, entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung von Kaliumbenzylsulfonat[1]). Man erhält es aber sehr leicht durch Oxydation des Benzyloxysulfids mit Kaliumpermanganat und Eisessig (Otto und Lüders); es ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus heissem Weingeist in flachen Nadeln, welche bei 150⁰ schmelzen.

(267) Benzylsulfonsäure, $C_6H_5.CH_2.SO_2.OH$, erhielt Böhler, indem er Benzylchlorid mit einer concentrirten Lösung von normalem Kaliumsulfit mehrere Stunden kochte, das entstandene Kaliumsalz in das Bleisalz überführte und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzte[2]). Sie ist eine krystallinische, zerfliessliche Masse, und bildet sich auch durch Oxydation des Benzyldisulfids mit Salpetersäure[3]). Schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht Benzoësäure (Vogt) neben etwas Benzol und einer grösseren Menge von Toluol[4]).

Kaliumbenzylsulfonat, $C_6H_5.CH_2.SO_3K + H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, rhombischen Prismen.

Baryumbenzolsulfonat, $(C_6H_5.CH_2.SO_3)_2Ba + 2H_2O$, erhält man durch Zusatz von Baryumchlorid zu der Lösung des Kaliumsalzes in Blättern, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Bleibenzylsulfonat, $(C_6H_5.CH_2.SO_3)_2Pb$. Wenn man das Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das heisse Filtrat mit Bleihydroxid sättigt, so erhält man das basische Salz, $C_6H_5.CH_2.SO_3.PbOH$, als glänzenden, krystallinischen Niederschlag, der durch Kohlendioxid in das normale Salz verwandelt wird, welches aus heissem Wasser in glänzenden Blättern krystallisirt.

Kaliumchlorbenzylsulfonat, $C_6H_4Cl.CH_2.SO_3K + H_2O$, erhält man aus Chlorbenzylchlorid und Kaliumsulfit; es krystallisirt in Nadeln; durch Baryumchlorid entsteht daraus Baryumchlorbenzylsulfonat, $(C_6H_4Cl.CH_2.SO_3)_2Ba + H_2O$, das farblose, glänzende Krystalle bildet.

Wird das Kaliumsalz mit Aetzkali geschmolzen, so bilden sich Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure (Vogt und Henninger).

Benzylsulfonchlorid, $C_6H_5.CH_2.SO_2Cl$, suchte Barbaglia durch Destillation von Kaliumbenzylsulfonat mit Phosphorpentachlorid

1) Vogt u. Henninger, Ann. Chem. Pharm. **165**, 375. 2) Ibid. **154**, 50. 3) Barbaglia, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 687. 4) Otto, ibid. **13**, 1288.

zu gewinnen, erhielt aber statt dessen Benzylchlorid, neben Phosphoroxychlorid und etwas Thionylchlorid [1]). Um es darzustellen, bringt man das Kaliumsalz mit dem gleichen Gewicht Phosphorchlorid zusammen und führt die Reaction durch gelindes Erwärmen zu Ende. Man wäscht das Product mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Aether um. Benzylsulfonchlorid bildet farblose Prismen, welche bei 92° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen in Benzylchlorid und Schwefeldioxid zerfallen und von Ammoniak in Benzylsulfonamid, $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2$, übergeführt werden, welches aus Wasser und Prismen krystallisirt, die bei 105° schmelzen [2]).

Nitrobenzylsulfonsäure, $C_6H_4(NO_2)CH_2.SO_3H$, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Baryumbenzylsulfat. Man erhält so ein Gemisch, welches, neben der Paraverbindung, auch weniger der Orthonitrosäure und Dinitrosäure enthält, deren vollständige Trennung nicht gelang. Durch Kochen mit Salpeterschwefelsäure erhält man Dinitrobenzylsulfonsäure, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2.SO_3H$, welche Salze bildet, die gut krystallisiren. Durch Reduction geht sie in Diamidobenzylsulfonsäure, $C_6H_3(NH_2)_2CH_2.SO_3H$, über, welche aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln krystallisirt [3]).

Selenverbindungen des Benzyls.

(268) Benzylselenid, $(C_6H_5.CH_2)_2Se$, erhält man, indem man bei Luftabschluss eine alkoholische Natronlösung mit Phosphorpentaselenid versetzt, um Natriumselenid zu bilden, worauf man mit Benzylchlorid zum Sieden erhitzt. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten erst Benzylselenid und dann etwas Benzyldiselenid ab, welche man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol trennt.

Benzylselenid krystallisirt in langen, weissen Nadeln oder schönen, durchsichtigen Prismen, welche schwach riechen und bei 45·5° schmelzen. Mit Säuren bildet es, wie Methylselenid, Salze, die sehr leicht zersetzlich sind.

Benzyldiselenid, $(C_6H_5.CH_2)_2Se_2$, entsteht, wenn man das rohe, durch Glühen von Natriumselenit mit Kohle erhaltene Natriumselenid mit Weingeist und Benzylchlorid kocht. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in strohgelben, fettartigen Schuppen, welche bei 90° schmelzen und sich am Sonnenlichte roth färben. Salpetersäure oxydirt es zu Benzylseleninsäure, $C_6H_5.CH_2.SeO_2H$, welche aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, die im reinen Zustande nicht besonders stark, im unreinen aber äusserst unangenehm riechen. Sie ist eine starke Säure.

[1]) Otto, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 270. [2]) v. Pechmann, ibid. 6, 534. [3]) Mohr, Ann. Chem. Pharm. 221, 215.

Wird Benzyldiselenid einige Tage mit Methyljodid digerirt, so entsteht eine schwarze Masse, welche ein Gemisch von Benzyljodid, Trimethylseleninjodid und Benzyldimethylselenintrijodid ist:

$$(C_6H_5.CH_2)_2Se_2 + 5CH_3J =$$
$$C_6H_5.CH_2J + (CH_3)_3SeJ + C_6H_5.CH_2(CH_3)_2SeJ_3.$$

Letzteres krystallisirt aus heissem Alkohol in schwarzen, schweren Nadeln, welche metallisch glänzen, sehr widrig riechen und bei 65^0 schmelzen. Sie fangen schon unter 100^0 an, sich zu verflüchtigen; ihr Dampf greift die Augen heftig an. Behandelt man die alkoholische Lösung mit Silbernitrat, fällt dann mit Salzsäure und setzt Platinchlorid zu dem Filtrat, so erhält man einen Niederschlag von $[C_6H_5.CH_2(CH_3)_2Se]_2PtCl_6$, der aus mikroskopischen, gelben, quadratischen Blättchen besteht [1]).

Stickstoffbasen des Benzyls.

Benzylamine.

(269) In seiner ersten Mittheilung über den Alkohol der Benzoësäure giebt Cannizzaro an, dass, wenn man das durch Einwirkung von Salzsäure daraus erhaltene ätherartige Chlorid mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, eine vom Toluid in verschiedene Base entsteht (§. 258). Drei Jahre später fand er, dass dieselbe Tribenzylamin, $(C_7H_7)_3N$, ist [2]). Mendius machte dann 1862 die wichtige Entdeckung, dass die Nitrile der fetten Säuren sich mit Wasserstoff zu Aminen verbinden, und die der aromatischen Reihe sich ebenso verhalten, insofern Benzonitril, C_7H_5N, die kräftige Base C_7H_9N lieferte, welche aber nicht, wie man „nach den bisher geltenden Ansichten über das Verhältniss der dem Anilin homologen Basen zu den entsprechenden Gliedern der Benzoësäurereihe“ erwarten sollte, mit Toluidin identisch ist, sondern sich davon ganz verschieden verhält, sowie auch von dem isomeren Methylanilin. Ob sie mit dem im Thieröl enthaltenen Lutidin identisch sei, erschien ihm ebenfalls unwahrscheinlich; dennoch nahm er, bis zu einer vergleichenden Untersuchung beider Producte, Anstand, „die aus dem Benzonitril dargestellte Basis als neue Verbindung mit neuem Namen in die Wissenschaft einzuführen“ [3]). Zwei Jahre darauf veröffentlichte Cannizzaro eine Notiz „über die Amine des Benzylalkohols“, worin er sagt: „Man betrachtet allgemein das Toluidin, C_7H_9N, als das primäre Benzylamin. Ich habe Resultate erhalten, welche mit dieser Betrachtungsweise nicht im Einklange stehen.“ Er fand, dass das primäre Benzylamin, welches er aus

1) Loring Jackson, Ann. Chem. Pharm. 179, 8. 2) Jahresb. 1856, 582.
3) Ann. Chem. Pharm. 121, 144.

cyansaurem Benzyl (Benzylisocyanurat) dargestellt hatte, eine starke Base ist, die sich ihren Eigenschaften nach dem Aethylamin und Amylamin nähert. Er erhielt es auch, neben Dibenzylamin und Tribenzylamin, beim Erhitzen von Benzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak [1]). Er beschrieb darauf die Trennung dieser Basen und die Eigenschaften des Benzylamins [2]). Letzteres erhielt er, indem er ein Gemisch von Benzylchlorid und alkoholischem Ammoniak einige Tage stehen liess, wobei sich Tribenzylamin in Krystallen ausschied; das Filtrat wurde durch Destillation concentrirt, um den Weingeist zu entfernen, und der Rückstand mit heissem Wasser behandelt, wobei eine weitere Menge der tertiären Base zurückblieb. Er verdampfte dann die Lösung zur Trockne und schied aus dem Rückstande durch fractionirte Krystallisation den in Wasser löslichsten Theil ab, welcher hauptsächlich aus salzsaurem Benzylamin bestand. Dasselbe wurde mit Aetzkali zersetzt und die Base, um sie zu trocknen, und zugleich vor der Einwirkung von Kohlensäure zu bewahren, mit festem Aetzkali in Berührung gelassen. Hierauf wurde sie durch fractionirte Destillation soweit als möglich gereinigt, und dann der Einwirkung trockenen Kohlendioxids ausgesetzt, wobei eine starre Verbindung entstand, welche mit wasserfreiem Aether gewaschen wurde, um das noch anhängende Dibenzylamin zu entfernen. Der Rückstand wurde in das krystallisirte, salzsaure Benzylamin verwandelt und daraus durch Kali die reine Base abgeschieden.

Nach Limpricht gewinnt man die Basen, indem man Benzylchlorid mit einer Lösung von Ammoniak in käuflichem, absolutem Alkohol während 24 Stunden im Dampfbade erwärmt und das Product durch Destillation von noch vorhandenem Ammoniak und dem grössten Theile des Weingeistes befreit. Aus dem Rückstande fällt man mit Wasser das Basengemisch, löst es in heissem Weingeist und lässt die mit Salzsäure versetzte Lösung langsam erkalten. Es scheiden sich dann gewöhnlich Prismen oder Nadeln von salzsaurem Tribenzylamin ab; die Mutterlauge liefert nach der Concentration ein Gemenge dieses Salzes mit Blättern von salzsaurem Dibenzylamin, und aus der zum Syrup verdunsteten, mehrmals in heissem Wasser gelösten und wieder concentrirten Lauge erhält man salzsaures Benzylamin. Das Wasser, welches zur Abscheidung der Basen gedient hat, enthält noch Benzylamin; man sättigt es mit Salzsäure, dampft ein und zieht mit heissem, absolutem Alkohol aus, wobei Salmiak zurückbleibt. Das salzsaure Dibenzylamin und Tribenzylamin reinigt man durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Wasser.

Von den drei Basen ist die primäre stets in kleinster Menge vorhanden; das Mengenverhältniss der zwei anderen wechselt sehr; zuweilen bildet sich viel Tribenzylamin, neben Spuren von Dibenzylamin und manchmal auch umgekehrt [3]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **134**, 128. [2]) Ibid., Suppl. **4**, 24. [3]) Ibid. **144**, 304.

(270) Benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH_2$, erhielt Mendius, indem er Benzonitril in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelte, dann die Lösung durch Destillation vom Alkohol und unangegriffenen Nitril befreite, den Rückstand mit Aetzkali übersättigte und das Benzylamin mit Aether auszog. Der ätherischen Lösung wurde sie wieder mit Salzsäure entzogen, das nach dem Eindampfen erhaltene salzsaure Benzylamin aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und daraus durch Aetzkali die reine Base abgeschieden.

Hofmann erhielt Benzylamin durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Thiobenzamid, $C_6H_5.CS.NH_2$ [1]), welches sich durch directe Vereinigung von Schwefelwasserstoff mit Benzonitril bildet:

$$C_6H_5.CS.NH_2 + 4H = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S.$$

Beide Methoden sind zeitraubend und liefern keine grosse Ausbeute, wie auch die Darstellung aus Benzylchlorid und Ammoniak. Man erhält aber Benzylamin leicht in grösserer Menge, indem man Benzylchlorid mit der äquivalenten Menge Silbercyanat erwärmt, bis die heftige Reaction vorbei ist, wobei ein Gemisch von Benzylisocyanat und Benzylisocyanurat entsteht, welches man abdestillirt, das Destillat mit Aetzkali erwärmt und wieder destillirt. Die so erhaltene Base enthält etwas Dibenzylamin und Tribenzylamin, indem das Gemisch der Isocyanate stets etwas Benzylchlorid enthält. Man kann dieselben durch Ueberführen in die chlorwasserstoffsauren Salze entfernen, oder man schüttelt das Basengemisch mit Wasser, das nur das Benzylamin löst. Man verwandelt es dann in das Hydrochlorat, welches man mit Kali zersetzt, die Base über festem Aetzkali trocknet und destillirt [2]).

Man erhält es auch leicht, wenn man das durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Acetamid erhaltene Benzylacetamid, $C_6H_5.CH_2.NH(C_2H_3O)$, mit alkoholischem Kali zersetzt [3]).

Eine andere einfache Darstellungsweise ist von Hofmann aufgefunden worden. Durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Kaliumcyanid erhält man Phenylacetonitril, $C_6H_5.CH_2.CN$; löst man es in concentrirter Schwefelsäure und setzt Wasser zu, so scheidet sich Phenylacetamid, $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$, ab. Mischt man gleiche Molecüle desselben und Brom, setzt unter Umschütteln eine fünfprocentige Lösung von vier Molecülen Aetzkali zu und leitet Wasserdampf ein, so geht ein Gemisch von Benzylamin und gebromtem Benzylamin über. Lässt man die Lösung der beiden Basen einige Stunden mit Natriumamalgam in Berührung, so wird alles Brom durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält reines Benzylamin [4]).

Wie Hofmann gezeigt hat, lassen sich durch diese Reaction die Amide anderer einbasischer Säuren leicht in Amine mit einem Kohlenstoffatome weniger im Molecül verwandeln. Er hat dieselbe beim Acet-

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1, 102. 2) Strakosch, ibid. 5, 692. 3) Rudolph, ibid. 12, 1297. 4) Rudolph, ibid. 18, 2734.

amid genauer verfolgt, welches zunächst in Acetbromamid, $CH_3.CO.NHBr$, übergeht. Indem sich dann Bromwasserstoff abspaltet, entsteht Methylisocyanat, das sich, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in Kohlendioxid und Methylamin spaltet.

Benzaldehyd, welcher jetzt billig im Handel vorkommt, lässt sich ebenfalls leicht in Benzylamin verwandeln. Derselbe verbindet sich mit Blausäure zu Phenyloxyacetonitril, $C_6H_5.CH(OH)CN$, welches, mit alkoholischem Ammoniak behandelt, in Phenylamidacetonitril, $C_6H_5.CH(NH_2)CN$, übergeht. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5.CH(NH_2)CO_2H$, welche bei der Destillation in Benzylamin und Kohlendioxid zerfällt. Dieselben vereinigen sich theilweise zu Benzylammoniumbenzylcarbamat (s. unten), welches aber leicht von Alkalien zersetzt wird. Man kann auch das Destillat mit Salzsäure behandeln und erhält so reines chlorwasserstoffsaures Benzylamin [1]).

Benzylamin ist eine farblose Flüssigkeit, welche schwach, aber eigenthümlich aromatisch riecht, sich am Lichte nicht färbt, bei 185⁰ siedet und bei 14⁰ das specif. Gewicht 0·990 hat. In Wasser ist es in jedem Verhältniss löslich, aber nicht in starken Alkalien und wird daher durch Aetzkali aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden. Es reagirt stark alkalisch, raucht bei Berührung mit Salzsäure und absorbirt rasch Kohlensäure an der Luft, so dass ein Tropfen sich bald in kleine, seideglänzende Nadeln des Carbonats verwandelt. Mit Benzylchlorid vereinigt es sich zu salzsaurem Dibenzylamin.

Salzsaures Benzylamin, $C_7H_7NH_3Cl$, bildet quadratische, in Wasser und Weingeist sehr lösliche Tafeln; das Platinichlorid ist ein körnig krystallinischer Niederschlag.

Salpetrigsaures Benzylamin, $C_7H_7NH_3.NO_2$, erhält man durch Schütteln des Chlorhydrats mit Silbernitrit und Aether. Man entzieht es dem gebildeten Silberchlorid durch kalten, absoluten Alkohol; beim Verdunsten desselben erhält man es in schönen Krystallen, welche sich beim schwachen Erwärmen unter Entwickelung von Stickstoff zersetzen [2]).

Benzylammoniumbenzylcarbamat entsteht durch Vereinigung von Benzylamin mit Kohlendioxid:

$$CO_2 + 2NH_2.CH_2.C_6H_5 = CO\begin{matrix}\diagup ONH_3(CH_2.C_6H_5)\\ \diagdown NH(CH_2.C_6H_5).\end{matrix}$$

Es ist leicht in Wasser löslich, verflüchtigt sich beim Kochen damit und krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Blättchen, welche bei 99⁰ schmelzen.

(271) Dibenzylamin, $(C_6H_5.CH_2)_2NH$, ist eine dicke Flüssigkeit, welche bei 14⁰ das specif. Gewicht 1·033 hat und nicht in Wasser, aber

[1]) Friedländer u. Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 1969. [2]) Curtius, ibid. 17, 958.

leicht in Alkohol löslich ist. Beim raschen Erhitzen kleiner Mengen destillirt es über 300° unverändert über; bei langsamer Destillation aber zersetzt es sich unter Bildung von Ammoniak, Toluol, Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$, Stilben, $C_{14}H_{12}$, Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$ und anderen Körpern[1]). Erhitzt man es im Chlorwasserstoffstrome auf 260°, so zerfällt es langsam und unvollständig in Benzylchlorid und salzsaures Benzylamin, während es bei 100° sich rasch mit Benzylchlorid zu Tribenzylamin vereinigt. Uebergiesst man es mit Wasser und setzt Brom zu, so zersetzt es sich in Benzylamin und Benzaldehyd:

$$(C_6H_5.CH_2)_2NH + H_2O + Br_2 = C_6H_5.COH + C_6H_5.CH_2.NH_2 + 2HBr.$$

Jod wirkt ähnlich, aber erst bei 140° (Limpricht).

Salzsaures Dibenzylamin, $(C_7H_7)_2NH_2Cl$, ist in heissem Wasser und Weingeist leicht, in kaltem weit weniger löslich und krystallisirt in grossen, flachen Prismen oder beim raschen Erkalten der weingeistigen Lösung in dünnen Blättern. Das Hydrobromat und Hydrojodat sind demselben ähnlich.

Salpetersaures Dibenzylamin, $(C_7H_7)_2NH_2.NO_3$, ist schwerer löslich als die anderen Salze und krystallisirt in flachen Nadeln oder Prismen.

Tribenzylamin, $(C_6H_5.CH_2)_3N$, bildet sich auch, neben anderen Körpern, wenn man Benzaldehyd mit Ammoniumformiat allmälig auf 180° erhitzt. Hierbei entsteht zunächst Formamid, welches weiter in Kohlenoxid und Ammoniak zerfällt, die dann auf Benzaldehyd einwirken:

$$3C_6H_5.COH + 3CO + NH_3 = (C_6H_5.CH_2)_3N + 3CO_2.$$

Aus 100 g Benzaldehyd wurden 40 g ganz reines Tribenzylamin erhalten, welches sich so am leichtesten darstellen lässt[2]). Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus heissem in Nadeln, Blättern oder monoklinen Tafeln (Panebianco), welche bei 91° schmelzen. Kleine Mengen können ohne Zersetzung destillirt werden; bei Anwendung grösserer Mengen liefert es dieselben Zersetzungsproducte wie die secundäre Base. Gegen Brom und Jod verhält es sich dem letzteren ähnlich, indem Benzaldehyd und Dibenzylamin entstehen. Erhitzt man sein Hydrochlorat im Salzsäurestrome auf 250°, so zerfällt es in Benzylchlorid und salzsaures Dibenzylamin (Limpricht), während Lauth, als er die freie Base so bei 180° behandelte, Benzylchlorid und Salmiak erhielt[3]). Mit Benzylchlorid verbindet es sich nicht, weshalb auch, bei seiner Darstellung aus letzterem und Ammoniak, kein Tetrabenzylammoniumchlorid entsteht; dagegen vereinigt es sich mit Aethyljodid beim Erhitzen zu einer krystallisirten Verbindung, welche, mit Silberoxid behandelt, kein Hydroxid liefert, sondern in ihre Bestandtheile zerfällt[4]).

[1]) Brunner, Ann. Chem. Pharm. **151**, 131. [2]) Leuckart, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2341. [3]) Ibid. **6**, 678. [4]) Vasca-Lanza, ibid. **7**, 82.

Auch mit Methylsulfat vereinigt es sich bei 100° zu einer krystallisirten Verbindung [1]).

Die Salze des Tribenzylamins sind von Panebianco krystallographisch untersucht worden [2]).

Salzsaures Tribenzylamin, $(C_7H_7)_3NHCl$, ist wenig in kaltem Alkohol und Wasser löslich und krystallisirt aus heissem in tetragonalen Prismen. Es zersetzt sich über 270°, wobei viel Toluol entsteht (Rohde). Das Platinichlorid krystallisirt in orangefarbenen, monoklinen Nadeln.

Salpetersaures Tribenzylamin, $(C_7H_7)_3NH,NO_3$, bildet rhombische Krystalle, welche nicht in Wasser und wenig in Weingeist löslich sind.

Schwefelsaures Tribenzylamin, $[(C_7H_7)_3NH]_2SO_4$, krystallisirt im monoklinen Systeme, ist nicht in Wasser, aber in Weingeist löslich und verbindet sich mit Aluminiumsulfat zu Tribenzylammoniumalaun, $(C_{21}H_{22}N)_2Al_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$, der reguläre Krystalle bildet, welche in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich sind.

Nitrosodibenzylamin, $(C_7H_7)_2N(NO)$, erhielt Rohde, neben Benzaldehyd, als er eine concentrirte, alkoholische Lösung von Tribenzylamin mit Salpetersäure destillirte:

$$N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\end{cases} + NO_2.OH = N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\NO\\CH_2.C_6H_5\end{cases} + COH.C_6H_5 + H_2O.$$

Es ist leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in quadratischen Tafeln, welche bei 52° schmelzen; mit Säuren verbindet es sich nicht, und durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande oder Chlorwasserstoff wird es in Dibenzylamin verwandelt.

Gemischte Benzylamine.

(272) Diäthylbenzylamin, $C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen von Benzylamin mit Aethyljodid oder von Benzylchlorid mit Diäthylamin. Es ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, welche bei 211° bis 212° siedet und sich beim Erhitzen mit Aethyljodid zu Triäthylbenzylammoniumjodid, $N(C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)_3J$, vereinigt, welches auch aus Benzyljodid und Triäthylamin erhalten wird und grosse, schöne, farblose Krystalle bildet, welche in Wasser leicht löslich sind und bei trockener Destillation in Triäthylamin und Benzyljodid zerfallen, während es beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure nicht zersetzt wird [3]). Versetzt man seine weingeistige Lösung mit einer von Jod, so

[1]) Claësson u. Lundvall, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1703. [2]) Jahresber. 1878, 476. [3]) Ladenburg u. Struve, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 43; Ladenburg, ibid. **10**, 561, 1153, 1634; V. Meyer, ibid. **10**, 309, 964, 1291.

scheidet sich das Perjodid, $N(C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)_3J_3$, in prachtvollen, schwarzblauen, metallisch glänzenden, monoklinen Prismen aus.

Aethyldibenzylamin, $(C_6H_5.CH_2)_2NC_2H_5$, erhielt Limpricht aus Aethyljodid und Dibenzylamin; es ist eine ölige Flüssigkeit.

Diäthyldibenzylammoniumjodid, $(C_6H_5.CH_2)_2(C_2H_5)_2NJ$, erhält man durch Vereinigung von Diäthylbenzylamin und Benzyljodid. Es krystallisirt aus heissem Wasser in diamantglänzenden Spiessen und wird bei der Destillation mit Jodwasserstoff unter Freiwerden von Benzyljodid zersetzt (V. Meyer).

Benzylphenylamin oder Benzylanilin, $C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5)H$, entsteht beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Anilin auf 160°. Die freie Base krystallisirt aus heissem Weingeist in vierseitigen Prismen, welche bei 32° schmelzen [1]). Man erhält es auch durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf Thiobenzanilid, $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)H$ [2]).

Benzylphenyldimethylammoniumchlorid, $(C_6H_5.CH_2)C_6H_5(CH_3)_2NCl$, erhält man leicht durch directe Vereinigung von Benzylchlorid und Dimethylanilin. Es krystallirt aus Wasser oder Weingeist in schönen Tafeln, welche bei 110° schmelzen und bei der Destillation wieder in ihre Bestandtheile zerfallen. Durch Kochen mit Wasser und Silberoxid wird es nicht zersetzt, wohl aber durch Silbersulfat. Fällt man aus der so erhaltenen Lösung die Schwefelsäure mit Barytwasser und concentrirt das Filtrat, so erhält man das Hydroxid als stark alkalische, syrupdicke Masse, die sich an der Luft in das Carbonat verwandelt. Bei der Destillation zerfällt es glatt in Dimethylanilin und Benzylalkohol [3]), während das Teträthylammoniumhydroxid dabei bekanntlich in Triäthylamin, Aethylen und Wasser zerfällt.

Benzyldiphenylamin, $C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5)_2$, entsteht, wenn man Diphenylbenzothiamid, $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$, mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in langen, weissen Nadeln, welche bei 87° schmelzen und sich nicht mit Säuren verbinden (Bernthsen und Trompetter).

Dibenzyltolylamin, $(C_6H_5.CH_2)_2NC_6H_4.CH_3$. Diese Base, welche auch Dibenzyltoluidin genannt wird, erhielt Cannizzaro durch Erhitzen von Paratoluidin mit Weingeist und Benzylchlorid. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in sehr feinen Nadeln, welche bei 54·5° bis 55° schmelzen, und ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden, wodurch es sich vom isomeren Tribenzylamin unterscheidet [4]).

[1]) Fleischer, Ann. Chem. Pharm. **138**, 22. [2]) Bernthsen und Trompetter, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1760. [3]) Michler u. Gradmann, ibid. **10**, 2079. [4]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **4**, 80.

Substitutionsproducte der Benzylamine.

(273) Man erhält dieselben durch Einwirkung von Ammoniak auf die entsprechenden Haloïdester.

Halogensubstitutionsproducte. Dieselben sind starke Basen, deren Salze gut krystallisiren; die primären Verbindungen absorbiren Kohlendioxid an der Luft.

	Schmelzpunkt
Parachlorbenzylamin [1]), $C_6H_4Cl.CH_2.NH_2$, flüssig	—
Paradichlorbenzylamin [2]), $(C_6H_4Cl.CH_2)_2NH$, Krystalle . . .	29°
Paratrichlorbenzylamin [3]), $(C_6H_4Cl.CH_2)_3N$, rhomb. Prismen	78·5°
Paratribrombenzylamin [4]), $(C_6H_4Br.CH_2)_3N$, Prismen . .	78°–79°
Parajodbenzylamin [5]), $C_6H_4J.CH_2.NH_2$, flüssig	—
Paradijodbenzylamin [6]), $(C_6H_4J.CH_2)_2NH$, Nadeln	76°
Paratrijodbenzylamin [7]), $(C_6H_4J.CH_2)_3N$, Nadeln	114·5°
Orthobrombenzylamin [8]), $C_6H_4Br.CH_2.NH_2$, flüssig	—
Orthodibrombenzylamin [9]), $(C_6H_4Br.CH_2)_2NH$, rhomb. Krystalle	36°
Orthotribrombenzylamin [10]), $(C_6H_4Br.CH_2)_3N$, Krystalle	121·5–122°

Paranitrobenzylamine hat Strakosch durch Erhitzen von Paranitrobenzylchlorid mit wässerigem Ammoniak auf 100° dargestellt. Die primäre Base konnte nicht isolirt werden; die secundäre vereinigt sich mit Säuren, die tertiäre aber nicht, weshalb sie sich leicht trennen lassen [11]).

Paradinitrobenzylamin, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_2NH$, krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen, gelblich glänzenden Blättern, welche bei 93° schmelzen; sein Hydrochlorat bildet glänzende, gelbliche Prismen, welche in Wasser und Weingeist schwer löslich sind, und sein Platinichlorid, das in gelblichen Nadeln krystallisirt, ist darin fast unlöslich.

Paratrinitrobenzylamin, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_3N$, ist wenig in heissem Weingeist, leicht in Eisessig und Nitrobenzol löslich und krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 163° schmelzen und dabei einen angenehmen Geruch verbreiten.

Paranitrobenzylphenylamin, $C_6H_4(NO_2)CH_2.N(C_6H_5)H$, entsteht beim Erhitzen von Paranitrobenzylchlorid mit Anilin; es krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, glänzenden, spiessartigen Nadeln.

1) Berlin, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **151**, 137; Jackson und Field, Amer. chem. Journ. **2**, 95. 2) Ibid. 3) Ibid. 4) Jackson u. Lowry, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1211. 5) Jackson u. Mabery, Amer. chem. Journ. **2**, 257. 6) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 58. 7) Ibid. 8) Jackson u. White, Amer. chem. Journ. **2**, 317. 9) Ibid. 10) Ibid. 11) Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1056.

Das Hydrochlorat krystallisirt aus heisser Salzsäure in glänzenden Blättchen, welche Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt (Strakosch).

Metanitrobenzylamine. Wässeriges Ammoniak verwandelt Metanitrobenzylchlorid ebenfalls in das secundäre und tertiäre Amin, während bei Anwesenheit von Weingeist nur das erstere, neben einer kleinen Menge der primären Base, entsteht[1]).

Metanitrobenzylamin, $C_6H_4(NO_2)CH_2.NH_2$, ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit, welche an der Luft Kohlendioxid anzieht und erstarrt. Sein Oxalat krystallisirt in schönen Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

Metadinitrobenzylamin krystallisirt aus Weingeist in gelben, rhombischen Blättchen, welche bei 87° schmelzen. Sein Hydrochlorat und Platinichlorid sind in Wasser schwer löslich.

Metatrinitrobenzylamin ist schwer in Weingeist, leichter in Benzol löslich und bildet monokline Prismen, welche bei 162° schmelzen. Es verbindet sich nicht mit Salzsäure.

Metanitrobenzylphenylamin entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Metanitrobenzylchlorid. Man erhält so das Hydrochlorat, welches weisse, glänzende Blättchen bildet. Wasser zersetzt es unter Abscheidung der Base, welche in langen, orangerothen Nadeln krystallisirt, die bei 86° schmelzen.

Amidobenzylamine erhält man aus den Nitroverbindungen durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure.

Paradiamidobenzylamin, $[C_6H_4(NH_2)CH_2]_2NH$, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; es krystallisirt in atlasglänzenden Nadeln oder Blättern, welche bei 106° schmelzen und sich beim stärkeren Erhitzen ohne Zersetzung verflüchtigen. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $[C_6H_4(NH_3Cl)CH_2]_2NH_2Cl$, ist leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich und krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen; das Platinichlorid, $C_{14}H_{18}N_3Cl, PtCl_6$, bildet grosse, spiessige, rothgelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln.

Paratriamidobenzylamin, $[C_6H_4(NH_2)CH_2]_3N$, ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus heissem Weingeist in diamantglänzenden Octoëdern, welche bei 136° schmelzen. Sein Hydrochlorat krystallisirt in gelben Nadeln und ist in Wasser, Salzsäure und Weingeist so löslich, dass es nicht rein erhalten werden konnte.

Bei der Darstellung der Base darf man die Einwirkung von Salzsäure und Zinn nicht zu lange andauern lassen, da sie sonst in die vorhergehende Verbindung und Paratoluidin zerfällt:

$$N\begin{cases} CH_2.C_6H_4.NH_2 \\ CH_2.C_6H_4.NH_2 \\ CH_2.C_6H_4.NH_2 \end{cases} + 2H = HN\begin{cases} CH_2.C_6H_4.NH_2 \\ CH_2.C_6H_4.NH_2 \end{cases} + CH_3.C_6H_4.NH_2.$$

[1]) Borgmann, Chem. Centralbl. 1885, 456.

Paramidobenzylphenylamin, $C_6H_4(NH_2)CH_2.N(C_6H_5)H$, kann nicht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die Nitroverbindung erhalten werden, da eine tiefer greifende Zersetzung eintritt, was man durch Anwendung von Ammoniumsulfid vermeidet. Die Base ist in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in seideglänzenden Schuppen, welche sich am Lichte roth färben und bei 88⁰ schmelzen.

Metadiamidobenzylamin bildet prismatische, bei 86⁰ schmelzende Nadeln; sein Hydrochlorat, $[C_6H_4(NH_3Cl)CH_2]_2NH_2Cl$, krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in langen, schwach rosagefärbten Nadeln und bildet ein leicht lösliches Platinichlorid.

Metatriamidobenzylamin krystallisirt in Nadeln, die bei 142⁰ schmelzen; sein Platinichlorid ist schwer löslich.

Metamidobenzylphenylamin schmilzt bei 67⁰.

Benzylhaltige Säureamide und verwandte Verbindungen.

(274) Benzylacetamid, $C_6H_5.CH_2.N(C_2H_3O)H$, erhielt Strakosch durch mehrstündiges Erhitzen von Benzylamin mit Eisessig [1]; es bildet sich leichter durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Acetamid [2] und ist in Alkohol und Aether sehr löslich, weniger in Petroleumnaphta, aus der es in Blättchen krystallisirt, welche angenehm blumenartig riechen und bei 57⁰ schmelzen. Es siedet bei 300⁰, wird von Säuren und wässerigen Alkalien nicht angegriffen; alkoholische Kalilauge aber zersetzt es in Essigsäure und Benzylamin.

Dibenzyloxamid, $(C_6H_5.CH_2.NH)_2C_2O_2$, entsteht durch Kochen von Benzylamin mit Aethyloxalat; es ist nicht in Wasser, schwer in heissem Alkohol löslich, aus dem es in atlasglänzenden Schuppen krystallisirt, die bei 216⁰ schmelzen.

Cyanbenzylamin, $C_{18}H_{16}N_4$, erhält man durch Einleiten von Cyan in eine kalte Benzylaminlösung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.NH_2 & & C{\equiv}N & & C_6H_5.CH_2.NH.C{=}NH \\ & + & | & = & | \\ C_6H_5.CH_2.NH_2 & & C{\equiv}N & & C_6H_5.CH_2.NH.C{=}NH. \end{matrix}$$

Es bildet glänzende Krystalle, welche in Weingeist löslich sind und bei 140⁰ schmelzen. Setzt man Salzsäure zu seiner alkoholischen Lösung, so erhält man das Salz, $C_{18}H_{16}N_4(ClH)_2$, in weissen, seideglänzenden Nadeln. Mit Salzsäure länger in Berührung, geht es in Dibenzyloxamid über (Strakosch).

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 697. [2] Rudolph, ibid. **12**, 1297.

Benzylcyanamid, $C_6H_5.CH_2.NH(CN)$, bildet sich beim Einleiten von Cyanchlorid in eine ätherische Lösung von Benzylamin und krystallisirt in Tafeln, welche bei 33° schmelzen. Es verwandelt sich leicht von selbst, schneller bei 100° in Benzylcyanuramid oder Benzylmelamin, $(C_6H_5.CH_2.NH)_3C_3N_3$, das viel höher schmilzt, als Benzylcyanamid und aus Weingeist in Blättern krystallisirt.

Kocht man eine alkoholische Lösung von Benzylcyanamid mit salzsaurem Benzylamin, so entsteht Dibenzylguanidin, $(C_6H_5.CH_2.NH)_2C.NH$, das aus Weingeist in Blättern oder Tafeln krystallisirt, welche bei 100° schmelzen; das Hydrochlorat, $(C_7H_7.NH)_2C.NH.ClH$, ist schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich (Strakosch).

Dibenzylcyanamid, $(C_6H_5.CH_2)_2N.CN$, erhielt Limpricht aus Dibenzylamin und Chlorcyan; es krystallisirt aus Alkohol in Blättern, welche bei 53° bis 54° schmelzen.

Benzylisocyanat oder Benzylcarbimid, $C_6H_5.CH_2.N:CO$, erhielt Letts in geringer Menge und nicht rein, neben der folgenden Verbindung, durch Destillation von Benzylchlorid mit Silbercyanat [1]. Es ist eine höchst stechend riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen unerträglich reizen und welche die charakteristischen Reactionen der Isocyanate zeigt.

Benzylisocyanurat, $(C_6H_5.CH_2)_3N_3(CO)_3$, krystallisirt aus heissem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, welche bei 157° schmelzen. Es siedet über 320° und giebt, mit Aetzkali geschmolzen, Benzylamin. Wie es scheint, erhielt Cannizzaro dieselbe Verbindung in kleiner Menge, neben anderen Producten, bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf Benzylalkohol [2].

Benzylisothiocyanat oder Benzylsenföl, $C_6H_5.CH_2.N:CS$, erhielt Hofmann, indem er Benzylamin in Schwefelkohlenstoff auflöste und die erhaltene, weisse, krystallinische Verbindung mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid destillirte [3]. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 243° siedet und in so auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*) besitzt, dass Hofmann das durch Destillation derselben erhaltene Oel auf Benzylsenföl untersuchte, was aber nicht darin vorkommt, sondern es enthält Phenylpropionitril, $C_6H_5.C_2H_4.CN$ [4]. Auch in der Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) ist kein Benzylsenföl, sondern Benzonitril, $C_6H_5.CN$, enthalten [5].

Benzylthiocyanat, $C_6H_5.CH_2.S.CN$, bildet sich beim Erhitzen von Benzylchlorid mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumthiocyanat. Es ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in langen, durchsichtigen Prismen, welche brennend scharf schmecken und durchdringend,

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 90; siehe auch Strakosch, ibid. 5, 692; Ladenburg, ibid. 10, 46. [2] Ibid. 3, 517. [3] Ibid. 1, 201. [4] Ibid. 7, 520. [5] Ibid. 7, 518.

ähnlich wie Kresse riechen. Nach Henry[1]) schmilzt es bei 36° bis 38° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 256°, während Barbaglia fand, dass es bei 41° schmilzt und bei 230° bis 235° siedet[2]).

Concentrirte Salpetersäure führt es in Paranitrobenzylthiocyanat, $C_6H_4(NO_2)CH_2.S.CN$, über, welches man auch durch Einwirkung von Paranitrobenzylchlorid auf Kaliumthiocyanat erhält. Es krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in kleinen, spröden Nadeln (Henry).

Man kennt ausserdem noch verschiedene Halogensubstitutionsproducte[3]).

Benzylselenocyanat, $C_6H_5.CH_2.Se.CN$, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln oder Prismen, welche äusserst widrig riechen und bei 71·5° schmelzen[4]).

Benzylcarbamat oder Benzylurethan, $C_6H_5.CH_2.O.CO.NH_2$, erhielt Cannizzaro, neben wenig Benzylisocyanurat und Dibenzylharnstoff, durch Einwirkung von Cyanchlorid und Cyanurchlorid auf Benzylalkohol[5]). Es entsteht auch, wenn man salpetersauren Harnstoff mit Benzylalkohol auf 130° bis 140° erhitzt[6]) und krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Blättern, welche bei 86° schmelzen und bei 220° in Benzylalkohol und Cyanursäure zerfallen.

Benzylcarbamid, $(C_6H_5.CH_2)HN.CO.NH_2$, entsteht neben dem symmetrischen Dibenzylcarbamid durch Einwirkung von Benzylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumcyanat[7]), sowie durch die von weingeistigem Ammoniak auf Benzylisocyanat (Letts). Man erhält den Benzylharnstoff auch, wenn man eine Lösung von salzsaurem Benzylamin mit Kaliumcyanat kocht[7]). Er ist ziemlich in heissem, leicht in kochendem Weingeist löslich und krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche bei 147° bis 147·5° schmelzen.

Symmetrisches Dibenzylcarbamid, $CO(NH.CH_2.C_6H_5)_2$, bildet sich, wenn man die vorhergehende Verbindung auf 200° erhitzt (Cannizzaro), sowie beim Erhitzen von Benzylisocyanat mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° und ferner, wenn salpetersaurer Harnstoff mit Benzylalkohol auf 100° erhitzt wird (Letts), wobei zugleich Benzaldehyd entsteht (Campisi und Amato). Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 167° schmelzen. Mit Salzsäure oder Salpetersäure verbindet es sich nicht, giebt aber ein Platinichlorid.

Asymmetrisches Dibenzylcarbamid, $(C_6H_5.CH_2)_2N.CO.NH_2$, haben Paternò und Spica aus salzsaurem Dibenzylamin und Kalium-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 638. [2]) Ibid. **5**, 688. [3]) Jackson, Field, Mabery, Lowry, loc. cit. [4]) Jackson, Ann. Chem. Pharm. **179**, 15. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 517; **4**, 412. [6]) Campisi und Amato, ibid. **4**, 412. [7]) Paternò u. Spica, ibid. **9**, 81.

cyanat erhalten; es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in dicken Prismen, welche bei 124° bis 125° schmelzen.

Benzylthiocarbamid, $C_6H_5.CH_2.NH.CS.NH_2$, gewannen dieselben aus salzsaurem Benzylamin und Kaliumthiocyanat; es ist in Wasser sehr löslich und schmilzt bei 101°.

Symmetrisches Dibenzylthiocarbamid, $(C_6H_5.CH_2.NH)_2CS$, bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung von Benzylamin mit Schwefelkohlenstoff so lange erwärmt, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt. Es krystallisirt in grossen, glänzenden, vierseitigen Tafeln, die bei 114° schmelzen; behandelt man es in weingeistiger Lösung mit Quecksilberoxid, so geht es in Dibenzylharnstoff über (Strakosch).

Asymmetrisches Dibenzylthiocarbimid, $(C_6H_5.CH_2N)_2CS.NH_2$, aus salzsaurem Dibenzylamin und Kaliumthiocyanat erhalten, ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 156° bis 157° schmelzen (Paternò und Spica).

Phosphorverbindungen des Benzyls.

(275) Das primäre und secundäre Benzylphosphin entstehen beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Phosphoniumjodid und Zinkoxid. Destillirt man das Product mit Wasser, so geht eine ölige Flüssigkeit über, welche einen äusserst charakteristischen, lange haftenden Geruch besitzt und ein Gemisch von Toluol und Benzylphosphin ist. Der Rückstand in der Retorte enthält Dibenzylphosphin neben anderen Producten; ersteres krystallisirt beim Stehen, namentlich bei Zusatz von Aetzkali, aus; man trennt es von der Flüssigkeit und krystallisirt aus siedendem Alkohol um[1]).

Benzylphosphin, $C_6H_5.CH_2.PH_2$, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 180° siedet; an der Luft oxydirt sie sich mit solcher Heftigkeit, dass ihre Temperatur auf 100° und darüber steigt, wobei sich dicke, weisse Nebel bilden.

Benzylphosphoniumjodid, $C_6H_5.CH_2.PH_3J$, entsteht auf Zusatz von rauchender Jodwasserstoffsäure zu Benzylphosphin als weisser Niederschlag, der aus der heissen Säure in langen, weissen Nadeln krystallisirt. Wäscht man sie mit Aether und trocknet im Wasserstoffstrome, so verwandeln sie sich in schöne, grosse, wohl ausgebildete Tafeln. Wasser zersetzt sie in ihre Bestandtheile.

Dibenzylphosphin, $(C_6H_5.CH_2)_2PH$, bildet sternförmig vereinigte, glänzende Nadeln, welche geruchlos und geschmacklos sind, sich nicht mit Säuren verbinden und bei 205° schmelzen. Während Di-

[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 100.

methylphosphin und Aethylphosphin sich an der Luft leicht entzünden, übt der Sauerstoff auf Dibenzylphosphin, selbst bei erhöhter Temperatur, nicht die geringste Wirkung aus.

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid, $P(C_6H_5)_3(CH_2.C_6H_5)Cl$, entsteht leicht durch Vereinigung von Benzylchlorid mit Triphenylphosphin. Es ist leicht in Weingeist und Wasser löslich und scheidet sich aus letzterem in rhombischen Krystallen aus, die ein Molecül Wasser enthalten und an der Luft verwittern. Durch Doppelzersetzung erhält man daraus andere Salze, welche sich durch ihr Krystallisationsvermögen auszeichnen und beim Kochen mit Natronlauge, unter Bildung von Triphenylphosphinoxid und Toluol, sich zersetzen [1]:

$$P(C_6H_5)_3(C_6H_5.CH_2)Cl + NaOH = PO(C_6H_5)_3 + C_6H_5.CH_3 + NaCl.$$

Arsenverbindungen des Benzyls.

(276) Wenn man Benzylchlorid, welches mit absolutem Aether verdünnt ist, mit Arsentrichlorid und Natrium zusammenbringt, so tritt nach einiger Zeit eine Reaction ein, welche sich nach einigen Tagen bis zum Sieden des Aethers steigern kann, wobei sich folgende Verbindungen bilden:

Dibenzylarsintrichlorid

$$2\,C_7H_7Cl + AsCl_3 + 2\,Na = (C_7H_7)_2AsCl_3 + 2\,NaCl$$

Tribenzylarsindichlorid

$$3\,C_7H_7Cl + AsCl_3 + 4\,Na = (C_7H_7)_3AsCl_2 + 4\,NaCl.$$

Entfernt man nun das Kochsalz, destillirt den Aether ab und giebt zu dem Rückstande gewöhnlichen, wasserhaltigen Aether, so werden die Chloride in Oxychloride verwandelt, welche sich als Pulver ausscheiden, während arsenhaltige, harzartige Nebenproducte in Lösung gehen. Kocht man das mit Aether gewaschene Pulver mit verdünnter Natronlauge, so geht Dibenzylarsinsäure in Lösung, während Tribenzylarsinoxid, das in der kalten Flüssigkeit sehr schwer löslich ist, zurückbleibt und nach dem Erkalten durch Filtration entfernt wird.

Dibenzylarsinsäure, $(C_6H_5.CH_2)_2AsO.OH$, wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter löslich und krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in feinen, weissen Blättchen, welche bei 210·5° schmelzen. Löst man sie in heisser, verdünnter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $(C_7H_7)_2As(OH)_2Cl$ in feinen Nadeln aus, welche bei 128° schmelzen und durch Wasser wieder in die Säure verwandelt werden. Aehnliche Verbindungen bildet sie mit Bromwasser-

[1] Michaelis und v. Soden, Ann. Chem. Pharm. **229**, 319.

stoff, Jodwasserstoff- und Salpetersäure. Erhitzt man sie mit concentrirter Salzsäure, so wird sie zersetzt:

$$2(C_7H_7)_2AsO_2H + 2HCl = 2C_7H_7Cl + 2C_7H_8 + As_2O_3 + H_2O.$$

Sie verhält sich hiernach ganz entsprechend der Kakodylsäure oder Dimethylarsinsäure. Ihre Alkalisalze sind in Wasser und Weingeist löslich; die der Erdalkalimetalle scheiden sich aus Weingeist in schönen Krystallen ab; das Silbersalz ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Tribenzylarsinoxid, $(C_6H_5.CH_2)_3AsO$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln, welche bei 219·5° schmelzen. Erwärmt man es mit verdünnter Salzsäure, so entsteht das Oxychlorid, $(C_7H_7)_3As(OH)Cl$, das bei 162° bis 163° schmilzt und mit Alkalien wieder das Oxid giebt.

Tribenzylarsin, $(C_6H_5.CH_2)_3As$. Wenn man dem oben erwähnten Gemische etwas Essigäther zusetzt, so findet eine heftige Reaction statt, welche man durch Abkühlen mässigen muss:

$$3C_7H_7Cl + AsCl_3 + 6Na = (C_7H_7)_3As + 6NaCl.$$

Verfährt man dann weiter, wie oben angegeben, so erhält man die in Aether unlöslichen Oxychloride, und die Lösung enthält keine harzartigen Nebenproducte, sondern Tribenzylarsin, welches aus heissem Alkohol in langen, breiten, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 104° schmelzen. Erhitzt man es mit Aethyljodid, so entsteht Tribenzyläthylarsoniumjodid, $(C_6H_5.CH_2)_3C_2H_5AsJ$, das wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich ist und in weissen Blättchen krystallisirt [1]). Tribenzylarsin ist isomer mit Tritolylarsin, $(C_6H_4.CH_3)_3As$, welches, wie auch Triphenylarsin, keine Verbindungen mit Alkyljodiden bildet.

Siliciumverbindungen des Benzyls.

(277) Siliciumtetrabenzyl oder Silicotetrabenzylmethan, $Si(CH_2.C_6H_5)_4$, bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Benzylchlorid und Siliciumchlorid, zu dem man etwas Essigäther gesetzt hat. Es scheidet sich aus warmem Aether in schönen Krystallen ab, welche bei 127·5° schmelzen [2]).

[1]) Michaelis u. Paetow, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 41. [2]) Polis, ibid. **18**, 1543.

Benzoylgruppe.

(278) In der Entwickelung der organischen Chemie ist schon erwähnt worden, dass Wöhler und Liebig in ihrer classischen Arbeit: „Untersuchungen über das Radical der Benzoësäure" zeigten, dass das Bittermandelöl, die Benzoësäure und eine Anzahl daraus entstehender Verbindungen sich alle um einen „zusammengesetzten Grundstoff" gruppiren, den sie Benzoyl, C_7H_5O (die Endung von ὕλη, Stoff oder Materie), nannten [1]). Sie theilten ihre Resultate Berzelius mit, welcher in seiner Antwort sagte:

„Die Resultate, welche Sie aus der Untersuchung des Bittermandelöls gezogen haben, sind gewiss die wichtigsten, die man in der vegetabilischen Chemie bis jetzt gewonnen hat, und versprechen über diesen Theil der Wissenschaft ein unerwartetes Licht zu verbreiten.

„Der Umstand, dass ein Körper, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, sich mit anderen Körpern, besonders aber mit Salz- und Basenbildern, nach Art der einfachen Körper, verbindet, entscheidet, dass es ternär zusammengesetzte Atome (der ersten Ordnung) giebt, und das Radical der Benzoësäure ist das erste mit Gewissheit dargelegte Beispiel eines ternären Körpers, welcher die Eigenschaften eines einfachen besitzt.

„Die von Ihnen dargelegten Thatsachen geben zu solchen Betrachtungen Anlass, dass man sie wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie ansehen kann. Von dieser Seite aus würde ich vorschlagen, das zuerst entdeckte aus mehr als zwei Körpern zusammengesetzte Radical chemischer Verbindungen Proin (von dem Worte πρωΐ, Anfang des Tages, in dem Sinne ἀπὸ πρωῒ ἕως ἑσπέρος, Act. 28. v. 22), oder Orthrin (von ὀρθρός, Morgendämmerung) zu nennen."

In Betracht aber, dass der lange angenommene Name Benzoësäure dadurch auch verändert werden würde, und man gewohnt sei, allgemein gebrauchte Benennungen, insofern sie keinen Doppelsinn in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 3, 249.

sich begreifen, zu respectiren, schien es ihm doch am passendsten, das Wort Benzoyl anzunehmen [1]).

Im nächsten Jahre jedoch sprach er sich gegen die Existenz sauerstoffhaltiger Radicale aus und betrachtete nun das Bittermandelöl als ein Oxid des Pikramyls, C_7H_6 (πικρός, bitter, und ἀμυγδάλη, Mandel), welcher Name jedoch nicht allgemein angenommen wurde.

Benzaldehyd, $C_6H_5.CHO$.

(279) Die Giftigkeit der bitteren Mandeln war schon im Alterthume bekannt; im Mittelalter wurden sie in der Medicin benutzt; Valerius Cordus, welcher schon in der Geschichte des Aethers erwähnt wurde, verschrieb sie als Bestandtheil von Pastillen. Im Anfange dieses Jahrhunderts fand der Apothekergehülfe Bohm in Berlin, dass das wässerige Destillat der bitteren Mandeln Blausäure enthält [2]), wodurch man auf die Vermuthung kam, dass letztere ein Gift sei, was der Entdecker derselben, Scheele, merkwürdiger Weise übersehen hatte. Schaub, Schrader, Ittner und andere Chemiker [3]) bestätigten die gefährliche Natur dieses Körpers, und Schrader [4]) sowie der Apotheker Matrès [5]) in Montauban beobachteten, dass man bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser auch ein flüchtiges Oel erhält, welches Vogel und Robiquet näher untersuchten. Ersterer fand, dass die merkwürdigste und auffallendste Eigenschaft des Bittermandelöls ist, sich an der Luft in einen krystallinischen Körper zu verwandeln, welcher auch entsteht, wenn man es mit reinem Sauerstoff oder oxydirter Salzsäure (Chlor) zusammenbringt [6]), während Robiquet zeigte, dass die Kirschlorbeerblätter ein dem Bittermandelöl in jeder Beziehung gleiches Oel liefern, und der durch Oxydation daraus erhaltene Körper saure Eigenschaften hat [7]).

Der Apotheker Stange in Basel, welcher ihn auch aus Kirschlorbeeröl erhielt, erkannte ihn als Benzoësäure [8]), welches von Wöhler und Liebig bestätigt wurde. Dieselben ermittelten ihre Zusammensetzung, sowie die des Bittermandelöls und stellten ihre gegenseitigen Beziehungen zu einander fest. Das Bittermandelöl nannten sie Benzoylwasserstoff, welcher Name später in Benzoësäurealdehyd und Benzaldehyd verändert wurde.

Kurz vorher hatten Robiquet und Boutron-Charlard gefunden, dass, wenn man bittere Mandeln durch Auspressen vom fetten

[1]) Ann. Chem. Pharm. **3**, 282. [2]) Scherer's Journ. **10**, 126; Gilbert, Ann. Phys. **13**, 503. [3]) Ittner, Beiträge zur Geschichte der Blausäure, Freiburg und Constanz 1809; Preyer, Die Blausäure, Bonn 1870, 154. [4]) Schrader, Berlin. Jahrb. Pharm. **2**, 43. [5]) Journ. Pharm. **5**, 289. [6]) Schweigger, Journ. Chem. Phys. **20**, 59; **32**, 119. [7]) Ann. Chim. Phys. **15**, 29; **21**, 250. [8]) Buchner's Repert. Pharm. **14**, 329 u. 361; **16**, 80.

Oele befreit, ein geruchloser Rückstand bleibt, welcher auf Zusatz von Wasser den eigenthümlichen Geruch des Bittermandelöls entwickelt. Das wesentliche Oel oder die Elemente desselben waren demnach in dem Presskuchen zurückgeblieben und nicht mit dem fetten Oele abgeflossen. Nach ihrer Ansicht wäre das Bittermandelöl eine Verbindung von Wasser mit einem eigenthümlichen Princip, welches sie zu isoliren suchten, wobei sie die Dazwischenkunft von Wasser ausschlossen. Indem sie die ausgepressten Mandeln mit kochendem Alkohol auszogen, erhielten sie, neben Harz und einem flüssigen Zucker, eine krystallinische Verbindung, welche Stickstoff enthielt und die sie Amygdalin nannten. Dieselbe, welcher die bitteren Mandeln ihren Geschmack verdanken, entwickelte mit Wasser zusammengebracht keinen Bittermandelgeruch, ebenso wenig wie die zwei anderen Körper oder der Rückstand, sogar auch nicht, wenn man sie alle wieder zusammenmischte. Die Blausäure und das Bittermandelöl war ihnen unter den Händen verschwunden [1]). Sie fanden ferner, dass süsse Mandeln kein Amygdalin enthalten, und dass letzteres bei der Oxydation mit Salpetersäure Benzoësäure liefert, während Peligot dabei auch das Auftreten von Bittermandelöl beobachtete.

Den Schlüssel des Räthsels fanden Wöhler und Liebig, welche auch die richtige Zusammensetzung des Amygdalins feststellten. Sie zeigten, dass die bitteren, sowie die süssen Mandeln einen eigenthümlichen, stickstoffhaltigen Körper, das Emulsin, enthalten, welches Amygdalin in Gegenwart von Wasser in Benzaldehyd, Blausäure und Traubenzucker zerlegt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6.$$

Die Wirkung des Fermentes wird durch kochendes Wasser und beim Erhitzen mit Weingeist zerstört, weshalb, wenn man getrocknete und gepulverte bittere Mandeln in kochendes Wasser schüttet und destillirt, man keine Spur des flüchtigen Oeles erhält, ebenso wenig, wenn man sie mit kochendem Weingeist behandelt, welche Erfahrung Robiquet und Boutron-Charlard gemacht haben [2]).

Das Amygdalin, welches das erste Beispiel eines Glykosids ist, von denen wir jetzt so viel kennen, findet sich ausser in den bitteren Mandeln und den Kirschlorbeerblättern noch in verschiedenen anderen Pflanzen, namentlich Amygdaleen, Drupaceen und Pomaceen, welche bei der Destillation mit Wasser ein Destillat geben, das Benzaldehyd und Blausäure enthält. So liefern die Pfirsichkerne ein dem Bittermandelöl vollständig gleiches Oel [3]), während das aus den Blättern, Blüthen, Samen und der Rinde der Traubenkirsche ausser Bittermandelöl noch ein anderes, durchdringend widrig riechendes enthält [4]). Weiteres über diesen Gegenstand ist bei Amygdalin nachzusehen.

[1]) Ann. Chim. Phys. **44**, 352. [2]) Ann. Chem. Pharm. **22**, 1; Robiquet und Boutron, ibid. **25**, 175; Liebig, ibid. **25**, 190. [3]) Righini, ibid. **10**, 359; Geissler, ibid. **36**, 331. [4]) Winkler, Repert. Pharm. **67**, 1 u. 56.

Nach Winkler enthalten die frischen Blätter des Kirschlorbeers (*Prunus laurocerasus*), der Traubenkirsche (*Prunus Padus*) und die Pfirsichblätter eine geringe, ihrem Wassergehalte entsprechende Menge freies Bittermandelöl, welches man mit Aether ausziehen kann[1]).

Ittner betrachtete das Bittermandelöl als eine innige Verbindung von Blausäure mit einem ätherischen Oele. Dem widersprach Vogel, welcher fand, dass man es durch Behandlung mit Kalilauge oder Barytwasser, sowie durch Destillation über Quecksilberoxid leicht von Blausäure befreien kann[2]). Da das blausäurehaltige Oel von Kalilauge leicht in das polymere Benzoïn, $C_{14}H_{12}O$, übergeführt wird, so entfernten Wöhler und Liebig die Blausäure durch Schütteln mit Kalkmilch und Eisenvitriol, um Calciumferrocyanid zu bilden; hierbei findet aber ein Verlust von etwa 10 Procent statt. Nach Bertagnini schüttelt man das Oel mit dem drei- bis vierfachen Raumtheil einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit, trennt die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge und wäscht sie mit Alkohol[3]). Hierdurch wird jedoch nicht alle Blausäure entfernt, weshalb man die Verbindung aus heissem Alkohol umkrystallisiren muss, ehe man sie mit Sodalösung destillirt[4]).

Das blausäurehaltige Bittermandelöl ist indessen nicht ein Gemisch von Benzaldehyd und Blausäure, sondern es enthält Phenyloxacetonitril, $C_6H_5.CH(OH)CN$, welches wie andere Cyanhydrine oder Nitrile der Oxysäuren leicht in seine Bestandtheile zerfällt. Winkler fand schon vor längerer Zeit, dass rohes Bittermandelöl durch Salzsäure in Mandelsäure oder Phenyloxyessigsäure, $C_6H_5.CH(OH)CO_2H$, verwandelt wird, was indessen nicht als Beweis dafür, dass es das Nitril enthält, gelten konnte; denn man erhält diese Säure auch, wenn man ein Gemisch von Salzsäure, Blausäure und Benzaldehyd zum Kochen erhitzt. Fileti hat aber den Beweis herbeigebracht, indem er zeigte, dass durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von rohem Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl Phenyläthylamin, $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$, entsteht, während, als er ein Gemisch von Benzaldehyd und Blausäure so behandelte, sich Methylamin bildete[5]).

(280) Bittermandelöl wird im Grossen dargestellt, in dem man den Pressrückstand der bitteren Mandeln mit Wasser destillirt. Um alles Amygdalin in Lösung zu bringen und so die beste Ausbeute an Oel zu erhalten, bringt man nach Pettenkofer zwölf Theile der gröblich zerstossenen Masse in 100 bis 120 Theile kochendes Wasser, lässt 15 bis 30 Minuten bei Siedhitze stehen und setzt dann nach dem Erkalten einen Theil des zurückgehaltenen Pulvers mit sechs bis sieben Theilen Wasser angerührt hinzu, worauf man rasch destillirt[6]). Das wässerige Destillat enthält etwas Oel in Lösung, das man durch nochmalige Destillation gewinnt.

1) Jahresb. Chem. 4, 519. 2) loc. cit.; Ittner, ibid. 24, 395. 3) Ann. Chem. Pharm. 85, 183. 4) Müller u. Limpricht, ibid. 111, 136. 5) Gaz. chim. ital. 8, 446. 6) Ann. Chem. Pharm. 122, 77.

Pettenkofer erhielt so 0·9 Proc. des Pressrückstandes an Bittermandelöl; im Grossen beträgt die Ausbeute 0·74 bis 1·67 Proc. oder auf 100 Theile Mandeln berechnet 0·42 bis 0·95 Theile. Der grosse Unterschied ist theils durch den verschiedenen Gehalt an Amygdalin bedingt, und kommt theils davon her, dass die bitteren Mandeln häufig mit süssen gemischt sind [1]).

Einige Fabrikanten befreien das Oel von Blausäure; dasselbe oxydirt sich aber dann viel leichter als das rohe, dem man, um es noch haltbarer zu machen, Blausäure zusetzt und dann einige Zeit gelinde erwärmt [2]), hierbei bildet sich das schon erwähnte Nitril, welches bei Phenyloxyessigsäure beschrieben wird.

Bittermandelöl wird hauptsächlich in der Parfümerie verwendet, auch wohl als Zusatz zu süssen Speisen, was wegen des Blausäuregehaltes mit Vorsicht geschehen muss. Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser dienen als Arzneimittel.

Benzaldehyd kann noch auf verschiedene andere Weise erhalten werden. Einiges darüber wurde schon bei den Benzylverbindungen erwähnt. Dumas und Peligot gewannen ihn durch Oxydation der Zimmtsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H$ [3]); Mulder erhielt ihn so aus Zimmtöl, welches Zimmtaldehyd enthält [4]), und Toel aus Styron oder Zimmtalkohol, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.OH$ [5]). Verschiedene andere, damit verwandte aromatische Verbindungen geben ebenfalls Benzaldehyd bei der Oxydation. Cannizzaro zeigte, dass er das erste Oxydationsproduct des Benzylalkohols ist (§. 258). Guckelberger und Keller fanden ihn unter den Producten, welche durch Einwirkung von Kaliumchromat oder Kaliumpermanganat und Schwefelsäure auf Eiweisskörper entstehen [6]).

Aus Benzoësäure erhält man ihn leicht durch Reduction, indem man ihre wässerige Lösung mit Natriumamalgam behandelt [7]) oder sie mit Stannoxid erhitzt, welches in Stannioxid verwandelt wird [8]). Baeyer gewann ihn, indem er die Dämpfe von Benzoësäure oder Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, über glühenden Zinkstaub leitete [9]) und Chiozza durch Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Benzoylchlorid [10]). Piria fand, dass er auch entsteht, wenn man ein Gemisch von Calciumbenzoat und Calciumformiat der trockenen Destillation unterwirft [11]).

Bringt man den Dampf von Benzol oder Toluol mit Luft gemischt in Berührung mit einer glühenden Spirale von Platin oder Palladium, so bildet sich Benzoësäure und wenig Benzaldehyd, welcher sich aus Xylol (Dimethylbenzol) oder Cymol (Methylpropylbenzol) vorwiegend bildet [12]).

[1]) Flückiger u. Hambury, Pharmacographia, 2. Ed. 250. [2]) Dusart, Bull. soc. chim. [2] **8**, 459. [3]) Ann. Chem. Pharm. **14**, 385. [4]) Journ. prakt. Chem. **18**, 385. [5]) Ann. Chem. Pharm. **70**, 5. [6]) Ibid. **64**, 60; **72**, 86. [7]) Kolbe, ibid. **118**, 122. [8]) Dusart, Compt. rend. **55**, 448. [9]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 296. [10]) Ibid. **85**, 232. [11]) Ibid. **100**, 105. [12]) Coquillon, Compt. rend. **77**, 444; **80**, 1089.

Wie schon bei Toluol erwähnt wurde, bildet es mit Chromoxychlorid eine Verbindung, welche von Wasser unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt wird.

Derselbe entsteht ferner, wenn man Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure oder Wasser und Bleinitrat kocht [1]), sowie, wenn man Benzylidenchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, mit Silberoxid oder Quecksilberoxid behandelt [2]), oder es mit alkoholischem Kali [3]) oder mit Wasser auf 140° bis 160° erhitzt [4]). Erwärmt man dasselbe mit zwei Molecülen Schwefelsäure auf 30°, so entweicht Salzsäure und es entsteht eine syrupartige Flüssigkeit, welche von Wasser in Schwefelsäure und Benzaldehyd zerlegt wird [5]).

Im Kleinen erhält man Benzaldehyd am besten, indem man Benzidenchlorid mit der erforderlichen Menge wasserfreier Oxalsäure allmälig auf 130° erhitzt:

$$C_6H_5.CHCl_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5.CHO + CO + CO_2 + 2HCl.$$

Der Rückstand wird unter stark vermindertem Drucke destillirt und dann noch einmal rectificirt, wobei man den reinen Aldehyd erhält [6]).

(281) Benzaldehyd wird im Grossen gewonnen, indem man zwei Theile Benzylchlorid mit drei Theilen Bleinitrat, oder besser Kupfernitrat, und zehn Theilen Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler kocht und dabei Kohlendioxid durch den Apparat leitet. Man destillirt dann bis zur Hälfte ab und trennt das Oel vom Wasser. Aus Benzylidenchlorid erhält man ihn, indem man es mit Natronlauge in eisernen Kesseln unter Druck erhitzt. Nach Espenschied kann man auch ohne Druck am Rückflusskühler erhitzen, wenn man Kalkmilch anwendet oder der Aetzlauge Schlämmkreide oder andere unlösliche, fein vertheilte Substanzen zusetzt und dabei die Flüssigkeit durch ein Rührwerk in Bewegung erhält, wodurch eine Emulsion entsteht, die erst bei höherer Temperatur ins Kochen kommt, welche die Zersetzung des fein vertheilten Chlorids erleichtert. Jacobsen empfiehlt, Benzidenchlorid mit Eisessig und etwas Zinkchlorid zu erhitzen, wobei sich Benzaldehyd und Acetylchlorid bilden; indem man zugleich die nöthige Menge Wasser zufliessen lässt, bildet sich fortwährend wieder Essigsäure, welche man schliesslich wieder gewinnt [7]).

Der so gewonnene Benzaldehyd, welcher stets Chlorverbindungen enthält, wird in der Farbentechnik verwendet. Will man daraus die reine Verbindung erhalten, so stellt man die schon erwähnte Verbindung mit saurem Natriumsulfit dar und zersetzt sie mit Sodalösung.

Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche einen bekannten, charakteristischen Geruch hat und brennend aromatisch

[1]) Grimaux und Lauth, Bull. soc. chim. [2] 7, 106. [2]) Gerhardt, Traité chim. 4, 721. [3]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 253. [4]) Limpricht, ibid. 139, 319. [5]) Oppenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 213. [6]) Anschütz, Liebig's Ann. 226, 18. [7]) Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 2013; 14, 1425.

schmeckt. Er löst sich in über 300 Theilen Wasser [1]), siedet bei 179° und hat das specifische Gewicht 1·0636 bei 0° und 1·0504 bei 15°. Im reinen Zustande oxydirt er sich rasch an der Luft, was auch beim Kochen mit Chromsäurelösung, Braunstein und Schwefelsäure und frisch gefälltem Eisenoxid stattfindet [2]). Von kochender starker Salpetersäure wird er dagegen nur langsam angegriffen; die rothe, rauchende Säure liefert nur Benzoësäure; ein Gemisch derselben mit Schwefelsäure aber erzeugt Substitutionsproducte [3]). Von den Aldehyden der fetten Säuren unterscheidet er sich dadurch, dass er eine alkalische Kupferlösung nicht reducirt [4]).

Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser wird er in Benzylalkohol verwandelt; zugleich entsteht Hydrobenzoïn neben dem isomeren Isohydrobenzoïn, $C_{14}H_{12}(OH_2)$, welche, wie auch das Benzoïn, $C_6H_5 . CH(OH)CO . C_6H_5$, das durch Behandlung des Benzaldehyds mit weingeistiger Kaliumcyanidlösung entsteht, später beschrieben werden.

Benzaldehyd ist nicht giftig; innerlich genommen geht er in den Urin als Hippursäure über [5]); beim Erhitzen auf schwache Rothgluth wird er nicht zersetzt; leitet man ihn aber durch eine stark glühende, mit Bimsstein gefüllte Röhre, so wird er wesentlich in Benzol und Kohlenoxid zerlegt [6]).

Benzaldehyd vereinigt sich leicht mit anderen Kohlenstoffverbindungen unter Austritt von Wasser und findet deshalb im Kleinen wie im Grossen ausgedehnte Anwendung zur Synthese von Kohlenstoffverbindungen, die später beschrieben werden. Hier sollen nur kurz einige der wichtigsten Reactionen erwähnt werden.

1. Erhitzt man Benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so entsteht Zimmtsäure, $C_6H_5 . CH{=}CH . CO_2H$. Aus den anderen fetten Säuren hat man auf diese Weise die Homologen der letzteren erhalten.

2. Ketone der aromatischen Gruppe entstehen leicht durch Condensation eines fetten Ketons mit Benzaldehyd; aus gewöhnlichem Aceton erhält man Methylcinnamylketon, $CH_3 . CO . CH{=}CH . C_6H_5$, welches durch weitere Einwirkung von Benzaldehyd in Dicinnamylketon oder Cinnamon, $CO(CH{=}CH . C_6H_5)_2$, übergeht.

3. Erhitzt man Anilin mit Benzaldehyd und Zinkchlorid, so entsteht Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5 . CH(C_6H_4 . NH_2)_2$; nimmt man Dimethylanilin, so erhält man die Base, $C_6H_5 . CH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$, welche bei der Oxydation den als Bittermandelölgrün oder Malachitgrün bekannten, schönen Farbstoff liefert.

4. Mit den Nitroparaffinen verbindet sich Benzaldehyd zu aromatischen Nitroolefinen, wie Phenylnitroäthylen, $C_6H_5 . CH{=}CHNO_2$ u. s. w.

[1]) Flückiger, Jahresb. Chem. 1875, 182. [2]) Gräger, Ann. Chem. Pharm. **111**, 124. [3]) Lippmann u. Hawliczek, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1463. [4]) Tollens, ibid. **14**, 1950. [5]) Frerichs u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **65**, 337. [6]) Barreswill u. Boudault, ibid. **52**, 360.

Benzidenverbindungen.

(282) Analog anderen Aldehyden, verhält sich auch der Benzaldehyd als Oxid eines zweiwerthigen Radicals, welches Benzylen, Benzyliden oder Benziden genannt wird. Wie in ähnlichen Fällen ist auch hier der entsprechende Alkohol nicht darstellbar; man kennt aber Aether, Ester und andere Derivate.

Benzidendiäthyläther, $C_6H_5 . CH(OC_2H_5)_2$, erhielt Wicke durch Einwirkung von Benzidenchlorid auf Natriumäthylat. Es ist eine angenehm nach Geranium riechende Flüssigkeit, welche bei 222° siedet.

Wicke hat noch verschiedene andere Aether dargestellt [1]).

Benzidendichlorid, $C_6H_5 . CHCl_2$, stellte Cahours durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bittermandelöl [2]) dar und nannte es Chlorobenzol, welcher Name dann in Bittermandelölchlorid und später in den jetzt noch gebräuchlichen Benzalchlorid (Benzaldehydchlorid) umgeändert wurde. Man erhält es auch, wenn Benzaldehyd mit Carbonylchlorid [3]) oder Succinylchlorid [4]) behandelt wird:

$$C_6H_5 . CHO + C_2H_4 \!<\!\begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} = C_6H_5 . CHCl_2 + C_2H_4 \!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\! O.$$

Am leichtesten gewinnt man es jedoch, indem man Chlor in siedendes Toluol einleitet, bis dessen Gewicht von 100 auf 175 gestiegen ist, und das Product durch fractionirte Destillation reinigt [5]).

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 206° bis 207° siedet und bei 16° das specifische Gewicht 1·295 hat [6]). In der Kälte riecht es nur schwach, beim Erhitzen aber durchdringend, und seine Dämpfe reizen heftig zu Thränen. Man gewinnt es im Grossen und benutzt es zur Darstellung von Benzaldehyd.

Benzidendibromid, $C_6H_5 . CHBr_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Benzylaldehyd; es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche nur unter vermindertem Druck, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden kann [7]).

Benzidendijodid, $C_6H_5 . CHJ_2$. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffgas auf Benzaldehyd erhielten Geuther und Cartmell eine eigenthümliche Verbindung, welche sie Benzaldehydroxyjodid, $C_{21}H_{18}J_4O$, nannten; dieselbe bildet farblose, rhombische Tafeln, welche

1) Wicke, Ann. Chem. Pharm. **102**, 363. 2) Ann. chim. phys. [3] **23**, 329. 3) Kempf, Zeitschr. Chem. 1871, 79. 4) Rembold, Ann. Chem. Pharm. **138**, 189. 5) Beilstein u. Kuhlberg, ibid. **146**, 322. 6) Hübner und Bente, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 804. 7) Michaelson u. Lippmann, ibid. Suppl. **4**, 113.

bei 28° schmelzen und sich am Lichte bald dunkel färben. Sie riecht täuschend wie Kresse und lässt sich mit Wasserdampf verflüchtigen, wobei die Dämpfe eine furchtbare Wirkung auf Augen und Nase ausüben, welche viel schmerzlicher und andauernder als die des Acroleïns ist. Kocht man sie mit Silbernitratlösung, so entwickelt sich der Geruch von Bittermandelöl[1]).

Die Constitution dieses Körpers, dessen Formel man in $C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.CHJ_2$ auflösen kann, ist nicht bekannt.

Benzidendiacetat, $C_6H_5.CH(C_2H_3O_2)_2$, erhielt Wicke durch Einwirkung von Silberacetat auf Benzidenchlorid[2]); es bildet sich auch beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid[3]) und krystallisirt aus Aether in kleinen, monoklinen Tafeln oder in Zwillingen, welche die Schwalbenschwanzform der Gypskrystalle haben. Es schmilzt bei 45° bis 46°[4]) und siedet bei 220°[5]).

Wicke hat noch einige andere Benzidenester dargestellt.

Kaliumbenzidensulfit, $C_6H_5.CH(OH)SO_3K$. Diese Verbindung, früher zweifach-schwefligsaures Bittermandelöl-Kali genannt, erhielt Bertagnini durch Zusammenschütteln von Benzaldehyd mit einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumsulfit, wobei es sich in Krystallen ausscheidet[6]). Aus verdünntem, heissem Weingeist krystallisirt es in länglichen Blättchen, die in kaltem Alkohol wenig, in Wasser leicht, aber in einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumsulfit fast nicht löslich sind. Es wird schon beim Kochen mit Wasser, leicht durch Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von Benzaldehyd zerlegt, den man so rein gewinnt (§. 279).

Natriumbenzidensulfit, $C_6H_5.CH(OH)SO_3Na + H_2O$, bildet kleine Krystalle und verhält sich wie das Kaliumsalz.

Ammoniumbenzidensulfit, $C_6H_5.CH(OH)SO_3NH_4 + H_2O$. Beim Zusammenschütteln von Benzaldehyd mit einer concentrirten Lösung von saurem Ammoniumsulfit erhielt Bertagnini, unter Wärmeentwickelung, eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich keine Krystalle ausschieden. Otto erhielt solche aber, als er alkoholische Lösungen von Schwefeldioxid und Hydrobenzamid mischte; man erhält so einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher schwer in Weingeist, leicht in Wasser löslich ist und aus letzterem sich in durchsichtigen Krystallen abscheidet, die drei Molecüle Wasser enthalten[7]).

Mit saurem schwefligsaurem Anilin bildet Benzaldehyd keine analoge Verbindung, sondern es entsteht eine von der empirischen Formel $2C_7H_6O + 2C_6H_7N + SO_2$, welche aus warmem Wasser in langen, flachen Nadeln krystallisirt und sehr beständig ist[8]).

1) Ann. Chem. Pharm. 112, 20. 2) Ibid. 102, 368. 3) Geuther, ibid. 106, 251; Hübner, Zeitschr. Chem. 1867, 277. 4) Perkin, ibid. 1868, 172. 5) Neuhof, Ann. Chem. Pharm. 146, 323. 6) Ibid. 85, 183. 7) Ibid. 112, 308. 8) Schiff, ibid. 140, 130; 210, 128.

Benzidensulfid, $C_6H_5.CHS$, wurde von Cahours durch Erhitzen von Benzidenchlorid mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumhydrosulfid erhalten und Sulfobenzol genannt[1]). Es wurde dann von Fleischer[2]) und von Böttinger[3]) weiter untersucht. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättern und aus Aether in durchsichtigen, vierseitigen Prismen, welche bei 70° bis 71° schmelzen. Beim Erhitzen mit Aetzkali liefert es Benzylhydrosulfid, Benzyldisulfid und etwas Benzoësäure, und bei der trockenen Destillation erhält man Stilben, $C_{14}H_{12}$, Tolallylsulfid, $C_{14}H_{10}S$, und Thionessal, $C_{28}H_{20}S$.

Parabenzidensulfid, $(C_6H_5.CHS)_n$. Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl erhielt Laurent eine Verbindung von dieser Zusammensetzung, welche er Sulfobenzoylwasserstoff (*hydrure de sulfobenzoïle*) nannte und als ein aus mikroskopischen Körnern bestehendes Pulver beschreibt, welches bei 90° bis 95° erweicht und, wenn vorsichtig geschmolzen, zu einer durchsichtigen Masse erstarrt. Sie ist geruchlos, theilt aber den Händen einen sehr widerwärtigen, lange anhaltenden, lauchartigen Geruch mit[4]). Bei der trockenen Destillation giebt es dieselben Producte wie Benzidensulfid.

Wahrscheinlich identisch mit diesem Körper, welcher auch Schwefelbenzen genannt wird, ist die Verbindung, welche Klinger durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Benzaldehyd in absolutem Alkohol erhielt und die er α-Benzothialdehyd nennt. Derselbe ist amorph, erweicht bei 80° bis 85° und wird durch Säurechloride in β-Benzothialdehyd verwandelt, welcher schwer in Weingeist, leicht in heissem Eisessig löslich ist und in glänzenden weissen Nadeln krystallisirt, die bei 225° bis 226° schmelzen[5]).

Am leichtesten erhält man diese Verbindung, wenn man den amorphen Benzthialdehyd in heissem Benzol löst und eine kleine Menge in Jod gelöstes Benzol hinzufügt, worauf bald glänzende Nadeln von der Formel $C_6H_5.CHS + C_6H_6$ auskrystallisiren, welche bei 125° bis 130° das Benzol abgeben und trübe werden[6]).

α-Benzothialdehyd entsteht auch, neben Ammoniak, wenn man eine alkalische Lösung von Benzothiamid, $C_6H_5.CS.NH_2$, mit Natriumamalgam behandelt[7]).

Beide Thioaldehyde geben beim Erhitzen mit Kupferpulver hauptsächlich Stilben, $C_{14}H_{10}$, und die amorphe Verbindung liefert, mit Aetzkali geschmolzen, dieselben Producte wie Benzidensulfid (Böttinger). Es gelang Klinger nicht, das letztere, welches er γ-Benzothialdehyd

[1]) Ann. chim. phys. [3] 23, 333; Ann. Chem. Pharm. 70, 40. [2]) Ibid. 140, 234. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1053. [4]) Ann. chim. phys. [3] 1, 292; Ann. Chem. Pharm. 38, 320; siehe auch Rochleder, ibid. 37, 346. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1893. [6]) Ibid. 10, 1877. [7]) Bernthsen, ibid. 10, 36.

nennt, durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Jod in die β-Verbindung überzuführen, die wohl eine polymere Modification ist und daher am besten Parabenzidensulfid genannt wird.

(283) Benzidenoxim oder Benzaldoxim, $C_6H_5.CH.NOH$, entsteht, wenn man zu einer wässerigen, überschüssiges Natriumcarbonat enthaltenden Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, Benzaldehyd und so viel Alkohol setzt, dass eine klare Lösung entsteht:

$$C_6H_5.CHO + H_2N.OH = C_6H_5.CH{=}N.OH + H_2O.$$

Nach 24 Stunden zieht man mit Aether aus und rectificirt den nach Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand.

Benzaldoxim ist eine ölige Flüssigkeit, welche oberhalb 220° unter theilweiser Zersetzung siedet und von Salzsäure wieder in die Körper, aus denen sie entstanden ist, zerlegt wird. Mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol giebt es die Verbindung $C_6H_5.CH.NONa$, welche aus Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt. Durch Einwirkung von Methyljodid erhält man den Methyläther, $C_6H_5.CH.NOCH_3$, eine leichte, ölige Flüssigkeit, welche sehr angenehm obstähnlich riecht und bei 190° bis 192° siedet. In ähnlicher Weise hat man andere Aether dargestellt [1]).

Hydrobenzamid oder Tribenzidendiamin, $N_2(CH.C_6H_5)_3$. Während Acetaldehyd sich direct mit Ammoniak zu Aldehydammoniak, $CH_3.CH(OH)NH_2$, vereinigt, verhält sich Benzaldehyd ganz verschieden, indem drei Molecüle allen Sauerstoff abgeben, welcher sich mit dem Wasserstoff von zwei Molecülen Ammoniak verbindet und Benziden seine Stelle einnimmt.

Hydrobenzamid bildet sich langsam, wenn man Benzaldehyd mit wässerigem Ammoniak übergossen stehen lässt [2]), schneller beim Erhitzen [3]). Benzaldehyd absorbirt trockenes Ammoniak; lässt man das Product im Vacuum stehen, so entweicht Wasser und Hydrobenzamid bleibt zurück [4]); dasselbe entsteht auch, wenn man Benzidendichlorid mit wässerigem Ammoniak einige Monate stehen lässt [5]).

Es ist leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in glänzenden, rhombischen Pyramiden, welche bei 110° schmelzen; sehr schöne Krystalle erhält man, wenn man gleiche Raumtheile Benzaldehyd und Aether mit wässerigem Ammoniak übergiesst und die Mischung ruhig stehen lässt [6]). Es ist geschmacklos; seine weingeistige Lösung schmeckt nach Laurent schwach nach gebrannten Mandeln. Kocht man es mit Weingeist, so zerfällt es langsam in Ammoniak und Benzaldehyd; Säuren bewirken diese Spaltung rasch. Oxydirt man es mit wässeriger Chromsäure, so bildet sich viel Benzoësäure (Fownes).

[1]) Petraczek, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2783; 16, 823. [2]) Laurent (1836), Ann. chim. phys. 62, 23; 66, 18; Ann. Chem Pharm. 21, 130. [3]) Rochleder, ibid. 41, 89. [4]) Herzfeld, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1271. [5]) Engelhardt, Ann. Chem. Pharm. 110, 77. [6]) Eckmann, ibid. 112, 175.

Kocht man es mit Kalilauge oder erhitzt es auf 120° bis 130°, so geht es in das isomere Amarin über, welches später beschrieben wird. Die Beziehungen der zwei Verbindungen zu einander ergeben sich aus folgenden Formeln:

Hydrobenzamid	Amarin
$C_6H_5.CH{=}N\diagdown$	$C_6H_5.C.NH$
$\qquad\qquad\quad >CH.C_6H_5$	$\quad \Vert \quad >CH.C_6H_5.$
$C_6H_5.CH{=}N\diagup$	$C_6H_5.C.NH$

Thiobenzaldin, $(C_6H_5.CH)_3S_2NH$. Diese, dem Thialdin (Bd. III, §. 54) analoge Verbindung erhielt Laurent, indem er ein Gemisch von rohem Bittermandelöl, Ammoniumsulfid und Aether mehrere Wochen stehen liess. Es krystallisirt in perlglänzenden Blättern oder monoklinen Prismen, welche bei 125° schmelzen und der Haut einen unangenehmen Geruch mittheilen. Beim Kochen mit Weingeist entweicht Schwefelwasserstoff, und kocht man es mit alkoholischem Kali, so entwickelt sich Ammoniak [1]).

Benzidenanilin, $C_6H_5.CH{=}N.C_6H_5$, erhielten Gerhardt und Laurent durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Anilin [2]); sie nannten es Benzoylanilid [2]). Wie Schiff fand, entsteht dieselbe Verbindung, wenn man Benzaldehyd mit Thiocarbanilid erhitzt [3]):

$$3\,CS(NH.C_6H_5)_2 + 6\,C_6H_5.CHO =$$
$$6\,C_6H_5.CH{=}N.C_6H_5 + CS_2 + 2\,CO_2 + H_2S + 2\,H_2O.$$

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, scheidet sich aus letzterem in Warzen ab und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in gelben Nadeln, welche bei 42° schmelzen [4]) und mit Wasserdampf flüchtig sind. Mit Säuren verbindet es sich nicht, und wird beim Erhitzen damit theilweise in Benzaldehyd und Anilin zerlegt.

(284) Benzidenanilincyanhydrat, $C_6H_5.CH{=}N.C_6H_5.CNH$, erhielt Cech durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf eine weingeistige Lösung von Benzaldehyd und Anilin oder dessen Hydrochlorat; es entsteht auch, wenn man Cyanwasserstoff in geschmolzenes Benzidenanilin leitet und wird beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in seine Bestandtheile gespalten. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt es in seideglänzenden Nadeln, welche bei 82° schmelzen, leicht sublimiren und mit Wasserdampf flüchtig sind.

Benzidenphenylhydrazin, $C_6H_5.CH{=}N{-}NH.C_6H_5$, bildet sich unter heftiger Reaction, wenn man Benzaldehyd mit Phenylhydrazin zusammenbringt. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeiste in schönen monoklinen Prismen, welche bei 152·5° schmelzen und ohne Zersetzung verflüchtigt werden können.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 38, 323. [2]) Jahresber. Chem. 1850, 488. [3]) Ann. Chem. Pharm. 148, 336. [4]) Cech, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 246.

Benzidendiphenylhydrazin, $C_6H_5.CH{=}N{-}C(C_6H_5)_2$, bildet kleine gelbliche Krystalle, welche bei 122° schmelzen [1].

Phenylbenzaldehydin oder Benzidenorthodiamidobenzol, $(C_6H_5.CH{=}N)_2C_6H_4$, entsteht, wenn man eine verdünnte, wässerige Lösung von salzsaurem Orthodiamidobenzol mit Benzaldehyd zusammenschüttelt, das erhaltene Chlorhydrat durch Umkrystallisiren reinigt und die Base mit Kali fällt.

Phenylbenzaldehydin ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Weingeist in schönen, sechsseitigen Prismen, welche bei 133° bis 134° schmelzen.

Salzsaures Phenylbenzaldehydin, $C_{20}H_{16}N_2.HCl$, krystallisirt in farblosen Prismen, welche in Wasser schwer löslich sind und beim Kochen damit Salzsäure abgeben.

Erhitzt man die Base mit Aethyljodid auf 100° bis 120°, so entsteht die Verbindung $C_{20}H_{16}N_2.C_2H_5J$, welche aus heissem Wasser in farblosen, dicken Prismen krystallisirt, die bei 211° bis 213° schmelzen [2].

Benzidenparadiamidobenzol, $(C_6H_5.CH{=}N)_2C_6H_4$, bildet sich durch Einwirkung von Paradiamidobenzol auf Benzaldehyd; es krystallisirt aus Weingeist in silberglänzenden Blättern, welche bei 138° bis 140° schmelzen und durch Säuren in die Bestandtheile, aus denen sie entstanden, zerlegt werden, indem nur die Orthodiamine beständige, basische Aldehydine bilden [3] (§. 45).

Benzidendimethylparadiamidobenzol, $C_6H_5.CH{=}N.C_6H_4.N(CH_3)_2$, entsteht leicht beim Erwärmen von Benzaldehyd mit Dimethylparadiamidobenzol und krystallisirt aus heissem Weingeist in glänzenden Blättern oder Nadeln, welche bei 93° schmelzen. Es ist eine schwache, zweisäurige Base [4].

Dibenzidenorthodiamidotoluol oder Tolubenzaldehydin, $(C_6H_5.CH{=}N)_2C_6H_3.CH_3$, hat Ladenburg aus Orthodiamidotoluol erhalten; es krystallisirt in glänzenden, monoklinen Prismen, welche bei 195·5° schmelzen; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Dibenzidendiamidobenzoësäure, $(C_6H_5.CH{=}N)_2C_6H_3.CO_2H$. Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{18}N_2, ClH$, krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in langen Nadeln.

Beim Erhitzen mit Aethyljodid geht es in das Jodid, $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5J$, über, welches in dicken Prismen krystallisirt und mit Silberoxid das entsprechende Hydroxid liefert, welches beim Verdampfen als stark alkalische, ölige Flüssigkeit zurückbleibt [5].

Dibenzidenmetadiamidotoluol krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen, welche bei 122° bis 128°

[1] E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. **190**, 134, 179. [2] Engelbrecht u. Ladenburg, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1653. [3] Ladenburg, ibid. **11**, 599. [4] Calm, ibid. **17**, 2938. [5] Ibid. **10**, 1126; **11**, 591, 1648.

schmelzen. Es verbindet sich nicht mit Säuren, geht aber beim längeren Erhitzen auf 140° bis 150° in eine Base über, welche Schiff für Amarin hält [1]).

Benzidenphenyldiamin, $C_6H_5CH(NH_2)NH(C_6H_5)$. Wenn man Benzonitril, $C_6H_5.CN$, mit salzsaurem Anilin auf 220° bis 240° erhitzt, so entsteht Phenylbenzenylamidin [2]), welches durch Einwirkung von Zink und verdünnter Essigsäure in das Diamin verwandelt wird:

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right. + 2H = C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH.C_6H_5.\end{matrix}\right.$$

Es ist in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, ungemein löslich und scheidet sich aus verdünntem Weingeist in undeutlichen Krystallen ab, welche bei 114·5° bis 115° schmelzen. Bei höherer Temperatur destillirt es unzersetzt, und beim Erwärmen mit Chloroform und weingeistigem Kali entwickelt es den Geruch der Carbamine.

Salzsaures Benzidenphenylamin, $C_{13}H_{14}N_2.ClH$, krystallisirt aus Wasser in dicken Prismen, welche bei 223° bis 224·5° schmelzen [3]).

Benzidenacetamid, $C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O)_2$, entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetamid und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln [4]).

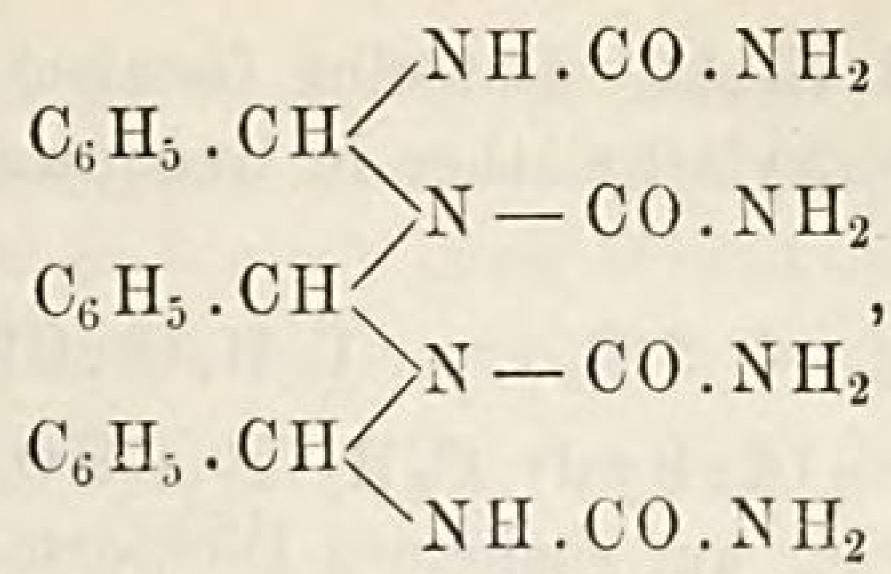
Benzidenurethan, $C_6H_5.CH(NH.CO.OC_2H_5)_2$, bildet sich, wenn man etwas Salzsäure zu einem Gemische von Benzaldehyd und Aethylcarbamat setzt. Es scheidet sich aus Weingeist als seideglänzende Krystallmasse aus, welche bei 171° schmilzt und sich sublimiren lässt [5]).

Benzidenureïde entstehen beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Harnstoff und werden beim Kochen mit Wasser wieder in diese Körper zerlegt [6]).

Benzidendiureïd, $C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.$, feine Nadeln.

Benzidentriureïd, $\begin{matrix}C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\ \\ \end{matrix}\right.\\ \qquad\quad >N - CO.NH_2\\C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix} \\NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}$, weisses Pulver.

1) Ann. Chem. Pharm. **140**, 98. 2) Bernthsen, Liebig's Ann. **184**, 348. 3) Bernthsen u. Scymanski, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 917. 4) Roth, Ann. Chem. Pharm. **154**, 72. 5) Bischoff, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 634, 1082. 6) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **140**, 115; **148**, 330; **151**, 892.

Benzidentetraureïd,  , weisses Pulver.

Substitutionsproducte der Benzidenverbindungen.

(285) Orthochlorbenzaldehyd, $C_6H_4Cl.CHO$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)CHO$, erhält man Orthochlorbenzidenchlorid, $C_6H_4Cl.CHCl_2$, eine ölige, stechend riechende Flüssigkeit, welche brennend scharf schmeckt und bei 227° bis 230° siedet. Erhitzt man sie mit Wasser auf 170°, so bildet sich der Aldehyd, welcher eine Flüssigkeit ist, die bei 210° siedet, einen scharfen Geruch und Geschmack hat und sich an der Luft leicht zu Orthochlorbenzoësäure oxydirt. Er verbindet sich mit saurem Natriumsulfit[1].

Metachlorbenzaldehyd entsteht, wenn man Benzaldehyd in Gegenwart von wasserentziehenden Körpern, wie Schwefelsäure, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid u. s. w. chlorirt, und ist eine Flüssigkeit, welche bei 210° bis 213° siedet[2].

Man erhält ihn auch, wenn man eine salzsaure Lösung von Metaamidobenzaldehyd und Cuprochlorid zum Kochen erhitzt und Natriumnitritlösung langsam zusetzt[3].

Parachlorbenzaldehyd erhält man durch Kochen von Parachlorbenzylbromid mit Wasser und Bleinitrat in einer Atmosphäre von Kohlendioxid. Er krystallirt in schönen, weissen Tafeln, welche bei 47·5° schmelzen, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Weingeist löslich sind, bittermandelölartig riechen, sich leicht an der Luft oxydiren und mit saurem Natriumsulfit eine schwer lösliche Verbindung geben[4].

Durch Einwirkung von Chlor auf Benzidenchlorid in Gegenwart von Jod erhält man ein Gemisch von Ortho- und Parachlorbenzidenchlorid, welches bei 230° bis 237° siedet[5] und früher für die reine Paraverbindung gehalten wurde[6]. Wird derselbe mit wasserfreier Oxalsäure oder mit Wasser auf 170° erhitzt oder mit Bleinitrat gekocht, so erhält man ein Gemisch der Aldehyde, welches bei 210° bis 214° siedet, in der Kälte wie Bittermandelöl, beim Erhitzen aber sehr stechend und

[1]) Henry, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 135. [2]) Müller, ibid. **18**, Ref. 8, 680. [3]) Ibid. **18**, Ref. 395. [4]) Jackson und White, ibid. **11**, 1042. [5]) Anschütz, Ann. Chem. Pharm. **226**, 19. [6]) Beilstein und Kuhlberg, ibid. **146**, 327.

zu Thränen reizend riecht. Dasselbe Gemisch entsteht, neben Aethyljodid, wenn man Benzyläthyläther in Gegenwart von Jod mit Chlor behandelt [1]):

$$C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5 + JCl_3 = C_6H_4Cl.CHO + C_2H_5J + 2HCl.$$

Dichlorbenzaldehyd, $C_6H_3Cl_2.CHO$ (Cl : Cl = 3 : 4). Durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Dichlortoluol erhielten Beilstein und Kuhlberg das bei 257° siedende Dichlorbenzidenchlorid, $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ [2]), welches beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in den Aldehyd übergeht. Derselbe ist in siedendem Wasser, leichter in Weingeist löslich und krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 68° schmelzen, sich mit Wasserdampf verflüchtigen und mit saurem Natriumsulfit verbinden [3]).

Wahrscheinlich identisch mit dieser Verbindung ist der Dichlorbenzaldehyd, den man durch weiteres Chloriren von Metachlorbenzaldehyd in Gegenwart wasserentziehender Mittel erhält und von dem nur angegeben ist, dass er bei 240° bis 243° siedet [4]).

α-Trichlorbenzaldehyd, $C_6H_2Cl_3.CHO$. Durch weiteres Chloriren von α-Trichlortoluol erhält man α-Trichlorbenzidenchlorid, $CH_2Cl_3 .CHCl_2$, welches bei 280° bis 281° siedet und unter 0° zu feinen Nadeln erstarrt [5]). Der durch Erhitzen mit Wasser auf 260° erhaltene Aldehyd ist unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Weingeist in sehr feinen Nadeln, welche bei 112° bis 113° schmelzen und mit Wasserdampf flüchtig sind [6]).

β-Trichlorbenzaldehyd. Das aus β-Trichlortoluol erhaltene β-Trichlorbenzidenchlorid schmilzt bei 84° und siedet bei 280° und liefert den bei 90° schmelzenden β-Trichlorbenzaldehyd (Seelig).

Tetrachlorbenzidenchlorid, $C_6HCl_4.CHCl_2$, ist aus Tetrachlortoluol erhalten worden; es ist eine Flüssigkeit, welche bei 305° bis 306° siedet und von Wasser bei 250° zersetzt wird. Der so gebildete Aldehyd ist nicht weiter untersucht worden [7]).

Pentachlorbenzidenchlorid, $C_6Cl_5.CHCl_2$, entsteht durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Benzidenchlorid in Gegenwart von Jod und dann von Antimonchlorid. Es krystallisirt aus Weingeist in länglichen, flachen Blättchen, schmilzt bei 109°, siedet bei 334° und wird selbst bei 300° von Wasser nicht angegriffen [8]).

Orthobrombenzaldehyd, $C_6H_4Br.CHO$, ist durch Kochen von Orthobrombenzylbromid mit Wasser und Bleinitrat erhalten worden und ist eine schwere, ölige Flüssigkeit, welche sich an der Luft sehr rasch oxydirt [9]).

1) Sintenis, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 699. 2) Ann. Chem. Pharm. 150, 291. 3) Ibid. 152, 228. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. Ref. 18, 25. 5) Ann. Chem. Pharm. 150, 299; Seelig, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 420. 6) Ibid.; Ann. Chem. Pharm. 152, 238. 7) Ibid. 150, 303. 8) Ibid. 150, 306. 9) Jackson und White, Amer. Chem. Journ. 3, 32.

Metabrombenzaldehyd, $C_6H_4Br.CHO$, ist eine Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt (Jackson und White), bei 233° bis 236° siedet und auch beim Bromiren von Benzaldehyd in Gegenwart wasserentziehender Mittel entsteht (Müller).

Parabrombenzaldehyd, $C_6H_4Br.CHO$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche bei 57° schmelzen.

Parajodbenzaldehyd, $C_6H_4J.COH$, bildet ebenfalls Nadeln und schmilzt bei 73° (Jackson und White).

(286) Orthonitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)CHO$, entsteht in kleiner Menge, neben der Metaverbindung, durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzaldehyd [1]). Leichter erhält man ihn aus Orthonitrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)CH{=}CH.CO_2H$. Wenn man den Aethylester derselben in concentrirter Salpetersäure löst und, unter Vermeidung von stärkerem Erwärmen, Natriumnitrit zusetzt, so entsteht eine Verbindung, welche einen Salpetersäurerest in der Seitenkette enthält. Giesst man nach einigen Stunden in Wasser und destillirt das ausgeschiedene Oel mit Wasserdampf unter zeitweiligem Zusatz von Natriumcarbonat, so geht reiner Orthonitrobenzaldehyd über [2]). Noch besser gewinnt man ihn, wenn man Orthonitrozimmtsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt (Friedländer und Henriques). Hierbei muss man mit Eis abkühlen und fortwährend mit Benzol umschütteln, um den gebildeten Aldehyd der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels zu entziehen. Man destillirt dann die Benzollösung ab, wobei der Aldehyd zurückbleibt [3]).

Er ist leicht in Weingeist, schwerer in Wasser löslich und krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln, welche bei 46° schmelzen, in der Kälte wie Bittermandelöl und beim Erhitzen stechend riechen. Mit saurem Natriumsulfit bildet er eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, welche in glänzenden Blättchen krystallisirt; concentrirte Natronlauge spaltet ihn glatt in Orthonitrobenzylalkohol und Orthonitrobenzoësäure. Löst man ihn in Aceton, setzt etwas Wasser und Natronlauge hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, der Farbstoff des Indigos, aus [4]).

Orthonitrobenzaldoxim, $C_6H_4(NO_2)CH.NOH$. Durch Einwirkung von Salzsäure und Amylnitrit auf Amidorthonitrophenylessigsäure erhielten Gabriel und Meyer eine Diazoverbindung nach folgender Gleichung:

$$NH_2.C_6H_3(NO_2)CH_2.CO_2H + 2NO_2H + HCl = ClN{=}NC_6H_3(NO_2)CH_2NO + CO_2 + 3H_2O.$$

[1]) Rudolph, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 310. [2]) Friedländer u. Henriques, ibid. 14, 2801. [3]) Einhorn, ibid. 17, 119. [4]) Baeyer u. Drewsen, ibid. 15, 2857.

Durch Erhitzen mit Alkohol ging dieselbe in Nitrosomethylnitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)CH_2NO$, über, welches bei der Oxydation, neben Stickstoffmonoxid, Orthonitrobenzaldehyd lieferte, der so zuerst rein erhalten wurde [1]).

Später wurde dieser Körper als Orthonitrobenzaldoxim erkannt und aus dem Aldehyd und Hydroxylamin dargestellt [2]). Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in haarfeinen Nadeln, welche süss schmecken und bei 95° schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe; erhitzt man es mit Aetzkali, Methyljodid und Methylalkohol auf 100°, so entsteht der Methyläther, $C_6H_4(NO_2)CH.NOCH_3$, welcher schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich ist und in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 58° schmelzen.

Metanitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)CHO$, wurde zuerst von Bertagnini durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Benzaldehyd erhalten [3]). Um ihn darzustellen, löst man einen Theil des letzteren in einem Gemisch von fünf Raumtheilen rauchender Salpetersäure und zehn Raumtheilen Schwefelsäure auf, wobei man die Temperatur nicht über 15° steigen lässt. Das mit Wasser gefällte und gewaschene Product wird aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt [4]). Es bildet weisse, glänzende Nadeln, welche bei 58° schmelzen [5]), riecht bittermandelölartig, in der Hitze stechend und vereinigt sich mit den sauren Alkalisulfiten (Bertagnini), sowie mit saurem schwefligsaurem Anilin [6]) zu krystallinischen Verbindungen.

Metanitrobenzidenchlorid, $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$, erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Aldehyd; es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder dünnen Blättchen, welche bei 65° schmelzen [7]).

Metanitrobenzidenbromid, $C_6H_4(NO_2)CHBr_2$, bildet sich beim Erhitzen des Aldehyds mit Brom auf 140° und krystallisirt in mikroskopischen Tafeln, welche bei 101° bis 102° schmelzen [8]).

Metanitrobenzaldoxim, $C_6H_4(NO_2)CH.NOH$, wurde zuerst aus Metanitramidophenylessigsäure erhalten und Nitrosomethylmetanitrobenzol genannt [9]). Es bildet sich auch leicht durch Vereinigung von Hydroxylamin mit Metanitrobenzaldehyd [10]) und krystallisirt aus Wasser in langen, flachen Nadeln, welche bei 118° bis 119° schmelzen. Sein Methyläther, welcher ebenfalls flache Nadeln bildet, schmilzt bei 63° bis 63·5°.

Trinitrohydrobenzamid, $N_2(CH.C_6H_4.NO_2)_3$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Metanitrobenzaldehyd; es ist unlöslich

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 832, 2332. [2]) Gabriel, ibid. 15, 3057. [3]) Ann. Chem. Pharm. 79, 260. [4]) Widmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 678; s. auch Friedländer u. Henriques, ibid. 14, 2801. [5]) Lippmann u. Hawliczek, ibid. 9, 1463. [6]) Schiff, Ann. Chem. Parm. 195, 301. [7]) Widmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 676. [8]) Wachendorff, Ann. Chem. Pharm. 185, 266. [9]) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 834. [10]) Ibid. 15, 3061.

in Wasser und Aether, löst sich nur wenig in kochendem Alkohol, aus dem es sich in, aus sehr dünnen Nadeln bestehenden Flocken abscheidet. Erhitzt man es über 125⁰ oder kocht man es mit verdünnter Kalilauge, so geht es in das isomere Trinitroamarin über, welches warzige Krystalle bildet und schwach alkalisch reagirt. Seine schwer löslichen Salze schmecken stark bitter (Bertagnini).

Paranitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)CHO$, erhält man durch mehrstündiges Kochen von 10 Theilen Paranitrobenzylchlorid mit 60 Theilen Wasser, 14 Theilen Bleinitrat und 10 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·3. Ist die Lösung verdünnter, so erhält man Nitrobenzylalkohol statt seines Aldehyds. Das Product wird mit Aether ausgeschüttelt und der Aldehyd der Lösung mit saurem Natriumsulfit entzogen [1]).

Paranitrobenzaldehyd wird auch leicht durch Oxydation von Paranitrozimmtsäure erhalten [2]). Er krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen, dünnen Prismen, welche bei 106⁰ schmelzen, einen charakteristischen Aldehydgeruch haben und sich mit Wasserdampf schwer verflüchtigen. Seine Verbindung mit saurem Natriumsulfit ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, irisirenden Blättchen. Von kochender, nicht zu concentrirter Salpetersäure wird er beim Kochen nicht merklich angegriffen, von Chromsäurelösung aber glatt zu Paraoxybenzoësäure oxydirt [3]).

Erhitzt man ihn mit salzsaurem Anilin und Zinkchlorid, so entsteht Paranitrodiamidotriphenylmethan, $CH(C_6H_4.NH_2)_2C_6H_4.NO_2$, welches durch Reduction in Paraleukanilin, $CH(C_6H_4.NH_2)_3$, übergeht. Durch Quecksilberoxid wird dasselbe zu Pararosanilin, $C(OH)(C_6H_4.NH_2)_3$, oxydirt (Fischer und Greiff).

Paranitrobenzidenchlorid, $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paranitrobenzaldehyd; es krystallisirt aus Weingeist in kurzen, gut ausgebildeten Prismen, welche bei 46⁰ schmelzen [4]).

Paranitrobenzidenbromid, $C_6H_4(NO_2)CHBr_2$, bildet sich beim Erhitzen von Paranitrotoluol mit Brom auf 140⁰ und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder rechtwinkeligen Blättchen, welche bei 82⁰ bis 82·5⁰ schmelzen [5]).

Beide Verbindungen gehen beim Erhitzen mit Anilin in Pararosanilin über [6]).

Paranitrobenzaldoxim, $C_6H_4(NO_2)CH{=}N.OH$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 128·5⁰ schmelzen [7]).

1) O. Fischer u. Greiff, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 669. 2) Baeyer, ibid. 14, 2317; Friedländer, ibid. 14, 2577; Basler, ibid. 16, 2714. 3) O. Fischer, ibid. 14, 2525. 4) Zimmermann und Müller, ibid. 18, 996. 5) Wachendorff, Ann. Chem. Pharm. 185, 268. 6) Zimmermann und Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2936. 7) Gabriel und Herzberg, ibid. 16, 2000.

(287) Orthamidobenzaldehyd, $C_6H_4(NH_2)CHO$, wurde zuerst von Gabriel in kleiner Menge erhalten, indem er Orthamidobenzaldoxim mit einer sauren Lösung von Eisenchlorid oxydirte[1]). Friedländer und Henriques fanden, dass Orthonitrobenzaldehyd durch Einwirkung von Zinn und Essigsäure in Anthranil, C_7H_5NO, übergeht[2]), eine Verbindung, welche zu Anthranilsäure oder Orthamidobenzoësäure in derselben Beziehung steht, wie Lactimid zu α-Amidopropionsäure (Bd. III, §. 597). Dasselbe geht durch Erwärmen mit Eisenvitriol und Ammoniak in Orthamidobenzaldehyd über[3]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + 2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ \\ CHO. \end{matrix}\right.$$

In derselben Weise kann letzterer auch direct aus Orthonitrobenzaldehyd erhalten werden[4]). Er ist sehr leicht in Alkohol, schwerer in Wasser mit gelber Farbe löslich und krystallisirt daraus in silberglänzenden Blättchen, die sich mit Wasserdampf verflüchtigen und dabei einen durchdringenden, an Indigoküpe erinnernden Geruch verbreiten. Erhitzt man ihn, so schmilzt er bei 39° bis 40° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei höherer Temperatur destillirt ein Theil unzersetzt; ein anderer verwandelt sich in eine dunkelgelbe, harzartige Masse. Mit Ammoniak oder Natronlauge lässt er sich, ohne Veränderung zu erleiden, erhitzen; verdünnte Mineralsäuren aber verwandeln ihn leicht in ein amorphes Condensationsproduct. Erhitzt man ihn mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Acetylorthamidobenzaldehyd, $C_6H_4(NH.C_2H_3O)CHO$, welcher aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln krystallisirt, die bei 70° bis 71° schmelzen.

Orthamidobenzaldoxim, $C_6H_4(NH_2)CH{=}N.OH$, entsteht durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Ammoniumsulfid und krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen, glänzenden Nadeln, welche bei 132° bis 133° schmelzen[5]).

Metamidobenzaldehyd, $C_6H_4(NH_2)CHO$, erhält man durch Reduction des Metanitrobenzaldehyds mit Ammoniak und Eisenvitriol und Destillation mit Wasserdampf als gelbe, ölige Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt und noch leichter amorphe Condensationsproducte liefert als die Orthoverbindung (Friedländer und Göhring).

Metamidobenzaldoxim, $C_6H_4(NH_2)CH{=}N.OH$, entsteht, wenn man eine Lösung von Metanitrobenzaldoxim in Natronlauge in eine heisse, mit Ammoniak gesättigte Lösung von Eisenvitriol eingiesst, wobei das blauschwarze Ferrohydroxid sich in braunes Ferrihydroxid verwandelt.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2004. [2]) Ibid. 15, 2105. [3]) Friedländer, ibid. 15, 2572. [4]) Friedländer und Göhring, ibid. 17, 456. [5]) Gabriel und Meyer, ibid. 14, 2338.

Das mit Salzsäure schwach angesäuerte und dann mit Ammoniak versetzte Filtrat wird mit Aether geschüttelt, der beim Verdunsten Metaamidobenzaldoxim zurücklässt, welches aus heissem Benzol in feinen, schneeweissen Nadeln krystallisirt, die bei 88° schmelzen. Bei der Oxydation mit saurer Eisenchloridlösung erhält man ein gelbes, amorphes Oxydationsproduct des Metamidobenzaldehyds [1]).

Paramidobenzaldehyd, $C_6H_4(NH_2)CHO$, ist als Zersetzungsproduct seines Aldoxims erhalten worden; es krystallisirt aus Wasser in zackigen Blättchen, welche bei 69·5° bis 71·5° schmelzen, aber sich bald in eine in Wasser unlösliche Modification mit höherem Schmelzpunkte verwandeln. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht es in Acetylparamidobenzaldehyd, $C_6H_4(NH.C_2H_3O)CHO$, über, der aus heissem Wasser in langen, glänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 155° schmelzen.

Paramidobenzaldoxim, $C_6H_4(NH_2)CH{=}N.OH$, bildet sich durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Paranitrobenzaldoxim und krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Tafeln, welche bei 124° schmelzen. Uebergiesst man es mit Salzsäure, so löst es sich und bald scheiden sich dunkelrothe, blauschillernde Nadeln aus, während salzsaures Hydroxylamin in Lösung bleibt. Natronlauge zersetzt die rothe Verbindung unter Freiwerden von Paramidobenzaldehyd oder seiner Condensationsproducte [2]).

Dimethylparamidobenzaldehyd, $C_6H_4.N(CH_3)_2CHO$. Durch Einwirkung von Zinkchlorid auf ein Gemisch von Chloralhydrat und Dimethylanilin entsteht Dimethylamidophenyloxytrichloräthan, welches durch weingeistiges Kali in Dimethylparamidobenzaldehyd und Chloroform oder dessen Zersetzungsproducte zerlegt wird:

$$C_6H_4{<}^{CH(OH)CCl_3}_{N(CH_3)_2} = C_6H_4{<}^{CHO}_{N(CH_3)_2} + CHCl_3.$$

Derselbe krystallisirt in Blättchen, welche bei 73° schmelzen, leicht in Weingeist und heissem Wasser löslich und mit Wasserdampf flüchtig sind [3]).

Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$.

(288) Schon im 16. Jahrhundert finden wir Angaben über die Producte, welche bei der trockenen Destillation des Benzoëharzes [4]) entstehen.

1) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1997. 2) Gabriel u. Herzberg, ibid. **16**, 2000. 3) Roessneck, ibid. **18**, 1516; **19**, 365. 4) Dieses Harz wird durch Einschnitte in die Rinde von Styrax Benzoin gewonnen, welcher Baum in Java und Sumatra einheimisch ist. Im europäischen Handel kommt das von letzterer Insel vor und erschien früher allein auf dem Markte. Jetzt wird auch eine sehr geschätzte Sorte von Siam eingeführt, deren Ursprung noch nicht sicher festgestellt ist. Es galt früher für eine der kostbarsten

Hieronymus Rosello, welcher unter dem Namen Alexius Pedemontanus 1557 ein Werk *de secretis* veröffentlichte, erwähnt darin der Benzoëbutter, und Libavius sagt in seiner Alchymia 1595, dass, wenn *Laser* [1]) *vel Benzoin* destillirt werde, erst Wasser und dann ein dickes Oel übergehe, *ultima exit instar mannae, gummi.* Blaise de Vigenère, dessen *Traité de feu et du sel* erst nach seinem Tode 1608 erschien, giebt an, dass bei verstärktem Feuer „*infinies petites aiguilles et filaments*“ erschienen, welche man bald entfernen müsse, da sie sonst wie Markfett (*moëlle*) schmelzen. Zu derselben Zeit lehrte Turquet de Mayerne in seiner *Pharmacopoea* die Benzoëblumen aus dem Harz in einem irdenen Gefässe, auf welches ein Hut von Fliesspapier gebunden werde, oder auch mit Sand gemischt in einer Retorte zu sublimiren, und seit dieser Zeit sind die *Flores Benzoës* ein gewöhnliches pharmaceutisches Präparat geworden. Auch eine Lösung des Harzes in Weingeist war im Gebrauche; mit Bleiessig gemischt, bildete sie das unter dem Namen *Magisterium benzoës* oder *lac virginis* beliebte Cosmeticum. Ehrenfried Hagendorn, Arzt zu Görlitz, fand darin 1671 ein Salz, das dem Geruche und Geschmacke nach mit den Benzoëblumen identisch sei. Von den letzteren bemerkte schon Lemery 1675, dass sie saurer Natur sind: „*les fleurs de benjoin ont une acidité fort agréable*“, was sich auch aus den Versuchen von Scheele ergab, welcher 1775 zeigte, dass man die Benzoëblumen vortheilhafter gewinnt, wenn man das Harz mit gelöschtem Kalk und Wasser einige Stunden digerirt, dann kocht und das stark eingemengte Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Benzoëblumen ausscheiden, von denen dann Lichtenstein 1782 bestimmt nachwies, dass sie eine Säure sind.

Die richtige Zusammensetzung der Benzoësäure wurde 1832 von Liebig und Wöhler ermittelt [2]), welche zeigten, dass sie eine Verbindung des Radicals Benzoyl, C_7H_6O, ist (§. 258), während Mitscherlich, welcher 1834 fand, dass sie, beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk, in Kohlendioxid und Benzol zerfällt, sie als ein Kohlensäurederivat des letzteren auffasste, dem Liebig widersprach, indem er das Benzol nur als ein Zerstörungsproduct der Benzoësäure ansah, die aber, wie später gefunden wurde, wieder leicht aus Kohlendioxid und Benzol synthetisch

Specereien. Zuerst erwähnt wird es von Ibn Batuta, der 1325 bis 1349 den Osten bereiste und es unter dem Namen *Lubân Jâwi*, Weihrauch von Java, beschreibt. Letzteres Wort war damals der Name für Sumatra, und die Araber bezeichneten damit auch den ganzen Archipel, sowie dessen Producte. Aus dem arabischen Namen wurde dann Banjawi, Benjui, Benzui, Benzoë, Benzoïn und im Englischen sogar Benjamin, oder Gum Benjamin, welches jetzt noch die im Handel allgemein gebräuchliche Bezeichnung ist (Flückiger u Hanbury, Pharmacographia, 2. Ed., p. 403).

[1]) Laser ist der Name eines der persischen und indischen Producte, auf welche im zweiten Jahrhundert im römischen Zollhause in Alexandrien eine Steuer erhoben wurde. Einige nehmen an, dasselbe sei Asa foetida, während Benzoë auch Asa dulcis genannt wurde. [2]) Ann. Chem. Pharm. 3, 249.

erhalten werden kann, und wir sie deshalb als Kohlensäure, $CO(OH)_2$, betrachten können, in welcher ein Hydroxyl durch Phenyl, C_6H_5, ersetzt ist, oder was auf dasselbe hinauskommt, als eine Verbindung von Phenyl und Carboxyl. Letztere Auffassung entspricht der von Berzelius, nach der Benzoësäure mit Phenyl gepaarte Oxalsäure ist, denn letztere ist Dicarboxyl (§. 567).

Manche Sorten Benzoë enthalten neben Benzoësäure auch Zimmtsäure [1]) und manchmal nur die letztere [2]). Beide finden sich auch, frei oder in der Form von Estern, neben anderen aromatischen Verbindungen, im Tolubalsam (§. 211), Perubalsam), von dem schon Lehmann 1709 in seiner Dissertatio de balsamo peruviano angiebt, dass man bei seiner Zerlegung den Benzoëblumen ähnliche Blumen erhalte; im Meccabalsam (*Balsamodendron Opobalsamum et gileadensis*), in der Myrrhe (*B. Myrrha*), im flüssigen Storax, im Acaroïdharz (*Xanthorrhoea hastilis),* im Drachenblut und anderen Harzen. Man hat Benzoësäure auch in dem aus den Blumen von *Unona odoratissima* bereiteten, unter dem Namen *Hilan-Hilan* oder *Ilang-Ilang* bekannten Parfüme [3]), sowie in Pflaumen (*Prunus domestica chlorocarpa)* [4]) und in Preisselbeeren [5]) aufgefunden. Sie soll auch in Vanille, in den Früchten des Gewürznelkenbaumes, den Samen des Spindelbaumes und in der Calmuswurzel u. s. w. vorkommen. Früher glaubte man, sie sei auch im Honiggras, Ruchgras und im Waldmeister enthalten, da man das darin vorkommende Cumarin mit ihr verwechselte.

Rouelle gab 1776 an, dass der Harn der Kühe und Kameele ein den Benzoëblumen ähnliches Salz enthalte, und Scheele erhielt 1785 einen Körper, dessen Eigenschaften ganz mit diesem übereinstimmte, indem er den Verdampfungsrückstand von Urin mit Weingeist auszog und den so erhaltenen „seifenartigen Extract" mit Salpetersäure behandelte. Fourcroy und Vauquelin fanden dann 1797, dass der Harn der Pflanzenfresser Benzoësäure enthält; aber Liebig zeigte 1829, dass hier eine neue stickstoffhaltige Säure vorliegt, welche er Hippursäure nannte [6]) und die als Spaltungsproduct Benzoësäure liefert, was beim Faulen des Harns stattfindet. Nach einigen Angaben soll indessen manchmal Benzoësäure, statt Hippursäure im Harn vorkommen; man hat sie auch im Bibergeil [7]) und in den Nebennieren des Ochsen [8]) nachgewiesen. Wahrscheinlich ist, dass sie auch in diesen Fällen durch Zersetzung von Hippursäure entstanden ist.

Ferner hat man sie als Spaltungsproduct verschiedener Alkaloide, wie Atropin, Cotoïn u. s. w. beobachtet, und sie entsteht auch in kleiner Menge bei der Oxydation von Eiweisskörpern. Reichlich erhält man sie

[1]) Kolbe und Lautemann, Ann. Chem. Pharm. **119**, 136; Flückiger, Pharmacographia. [2]) Aschoff, Jahresber. 1861, 400. [3]) Gal, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 824. [4]) Ducheck, Gmelin's org. Chem. **5**, 332. [5]) Loew, Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 312. [6]) Pogg. Ann. **17**, 389. [7]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **67**, 360. [8]) Seligsohn, Chem. Centralbl. 1861, 241.

durch Oxydation aromatischer Verbindungen, welche eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten (§. 6). Sie kommt auch im Steinkohlentheer vor [1]).

Ihre verschiedenen synthetischen Bildungsweisen sind schon früher besprochen worden (§. 23).

(289) Früher stellte man sie ausschliesslich aus Benzoë dar, und die in der Medicin benutzte gewinnt man noch jetzt daraus durch Sublimation. Dieselbe enthält eine kleine Menge ätherischen Oels, welches ihr einen sehr angenehmen Geruch verleiht [2]). Um sie so zu gewinnen, erhitzt man das gröblich gepulverte Harz in einem flachen Eisengefässe auf etwa 170°. Dasselbe wird mit Filtrirpapier überspannt, und dieses mit einem kegelförmigen Hute von starkem Papier bedeckt, in welchem sich die Säure ansammelt [3]). Nach Wöhler löst man Benzoë in dem gleichen Raumtheile höchst rectificirten Weingeistes und setzt zur heissen Lösung nach und nach rauchende Salzsäure, bis das Harz anfängt sich auszuscheiden, worauf man unter jeweiligem Zusatz von Wasser destillirt. Das Destillat, welches Aethylbenzoat enthält, wird mit Aetzkali erwärmt, dann zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure übersättigt. Nach dem Erkalten krystallisirt Benzoësäure aus, welche ganz den Geruch der sublimirten Säure hat [4]).

Um sie nach Scheele's Methode aus dem Harze abzuscheiden, mischt man es innig mit dem gleichen Gewichte gelöschten Kalks, kocht wiederholt mit Wasser aus, dampft das Filtrat auf etwa $^1/_6$ ein und setzt starke Chlorkalklösung zu, worauf man mit einem kleinen Ueberschusse von Salzsäure kocht, bis alles Chlor ausgetrieben ist. Die beim Erkalten sich ausscheidende Säure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt [5]).

Aus dem Harne von Kühen oder Pferden gewinnt man sie, indem man ihn mehrere Tage faulen lässt, mit Kalkmilch klärt und aus der auf ein Viertel eingedampften Flüssigkeit die Benzoësäure mit Salzsäure fällt. Da das Abdampfen einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet, so befreit man besser die kalkhaltige Flüssigkeit vom Ueberschusse an Kalk durch Kohlensäure und setzt Eisenchlorid hinzu, um Ferribenzoat zu fällen, welches man dann mit Salzsäure zersetzt, die so erhaltene Säure wird zur Reinigung wieder in Kalkmilch unter Zusatz von etwas Chlorkalk gelöst, mit Salzsäure abgeschieden und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dieselbe *(acidum benzoicum ex urina)* riecht stets etwas nach Harn und soll nicht für pharmaceutische Zwecke verwandt werden. Man verdeckt den Geruch doch wohl durch einen Zusatz der sublimirten Säure. Aus 1000 kg Harn erhält man etwa 2 kg Säure [6]).

1) Schulze, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 615. 2) Jacobsen fand darin Methylbenzoat, Benzylbenzoat, Vanillin, Guajacol, Pyrocatechin und andere aromatische Verbindungen (Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, Ref. 354). 3) Mohr, Ann. Chem. Pharm. **29**, 117; Löwe, Journ. prakt. Chem. **108**, 257. 4) Ann. Chem. Pharm. **49**, 245. 5) Stenhouse, ibid. **51**, 436. 6) Hofmann, Ber. Entw. chem. Ind. **2**, 431.

P. und E. Depouilly machten den Vorschlag, Benzoësäure aus Phtalsäure zu gewinnen [1]), welche man durch Oxydation von Naphtalin erhält, und die jetzt im Grossen daraus dargestellt wird. Erhitzt man ihr Calciumsalz mit gelöschtem Kalk bei Luftabschluss auf 330° bis 350°, so entstehen Calciumbenzoat und Calciumcarbonat:

$$2\,C_6H_4(CO_2)_2Ca + Ca(OH)_2 = (C_6H_5.CO_2)_2Ca + 2\,CO_3Ca.$$

Man kann auch, nach Laurent und Castelhaz [2]), saures Ammoniumphtalat durch Erhitzen in Phtalimid überführen und dieses mit Kalk destilliren, wobei Benzonitril entsteht:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C{=}NH \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O + Ca(OH)_2 = C_6H_5.CN + CaCO_3 + H_2O.$$

Das Benzonitril wird dann durch Kochen mit Natronlauge in Benzoësäure verwandelt.

Jetzt gewinnt man Benzoësäure gewöhnlich aus Toluol; man kann es durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure oxydiren; vortheilhafter verwandelt man es erst in Benzylchlorid [3]) und kocht 100 Theile mit 300 Theilen Salpetersäure von 35° B. und 200 Theilen Wasser am Rückflusskühler etwa zehn Stunden, bis der Geruch nach Benzylchlorid und Bittermandelöl verschwunden ist und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse ohne Oeltropfen erstarrt [4]).

Nach A. von Rad eignet sich diese Methode nicht für die Darstellung im Grossen; man erhält aber Benzoësäure leicht, wenn man Benzotrichlorid oder Benzenylchlorid mit Wasser unter Druck erhitzt [5]):

$$C_6H_5.CCl_3 + 2\,H_2O = C_6H_5.CO_2H + 3\,HCl.$$

Da es aber schwierig ist, reines Benzenylchlorid darzustellen, so enthält die Benzoësäure stets Chlorsubstitutionsproducte, welche hartnäckig anhaften.

Espenschied empfiehlt, Benzotrichlorid mit Kalkmilch oder Natronlauge und Schlämmkreide zu kochen, und dabei zu verfahren wie bei der Darstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid (§. 280).

Jacobson gewinnt Benzoësäure, neben Acetylchlorid, durch Erwärmen von Benzotrichlorid mit Eisessig und etwas Zinkchlorid:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2\,CH_3.CO.OH = C_6H_5.CO.OH + 2\,CH_3.COCl + HCl.$$

Um die Entwickelung von Salzsäure zu vermeiden, welche Acetylchlorid mit sich fortreisst, ersetzt man die Hälfte der Essigsäure durch Zinkacetat.

Man kann auch Benzoësäure ohne Acetylchlorid erhalten, indem man Benzotrichlorid mit wenig Essigsäure und Zinkacetat erhitzt und die zur Bildung der Säure nöthige Menge Wasser allmälig zufliessen lässt [6]).

[1]) Jahresb. Chem. 1865, 328. [2]) Ibid. 1868, 459. [3]) Grimaux und Lauth, Bull. soc. chim. 7, 100. [4]) Lunge und Petri, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1275. [5]) Dingler's polyt. Journ. 231, 538. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 2013.

Da Benzaldehyd jetzt im Grossen gewonnen wird, so kann man auch leicht daraus Benzoësäure darstellen.

(290) Sie krystallisirt in glänzenden, flachen, monoklinen Blättern oder Nadeln; beim langsamen Verdunsten ihrer Lösung erhält man sie in grösseren, aber stets dünnen Tafeln, und als Guichard ein Gemisch von Benzoëharz und Schwefelkohlenstoff längere Zeit stehen liess, bildeten sich ziemlich grosse Krystalle, welche vollständig das Aussehen von Gypskrystallen hatten [1]).

Benzoësäure schmeckt stechend sauer, erzeugt im Schlunde ein eigenthümliches Kratzen, schmilzt bei 121·4⁰ und siedet bei 249⁰ (Kopp), verflüchtigt sich aber schon bei 100⁰ und sublimirt rasch bei 140⁰. Auch mit Wasserdampf ist sie flüchtig; nach Nölting geht 1 g mit 2 l Wasser über. Ihr Dampf riecht aromatisch stechend, reizt zu Husten und greift die Augen heftig an, gelinder, wenn er mit Wasserdampf gemischt ist. Das specifische Gewicht des Dampfes ist nach Mitscherlich 4·27, nach C. und V. Meyer im Diphenylamindampf bestimmt 4·24 [2]), während das berechnete 4·229 ist.

1000 Theile Wasser lösen [3]):

bei	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100⁰
	1·70	2·10	2·90	4·10	5·55	7·75	11·55	17·75	27·15	40·75	58·75 Thle.

Bei 15⁰ lösen 100 Theile absoluter Aether 31·35, 100 Theile Weingeist von 40 Proc. 41·62 und 100 Theile absoluter Alkohol 46·68 Theile Benzoësäure [4]); kochender Alkohol löst etwa die doppelte Menge. Sie löst sich auch leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen und in concentrirter Schwefelsäure.

Charakteristisch für Benzoësäure ist, dass gewisse Verunreinigungen, selbst wenn sie nur in ganz geringer Menge vorhanden sind, ihre physikalischen Eigenschaften so stark verändern, dass man früher die Existenz isomerer Benzoësäuren annahm. So erhielt E. Kopp durch Oxydation von Benzoëharz mit verdünnter Salpetersäure die amorphe Parabenzoësäure als ein weisses Pulver, welches bei 113⁰ schmilzt und bei der Destillation in gewöhnliche Benzoësäure übergeht [5]). Eine andere vermeintliche isomere Säure wurde von Lautemann und Kolbe Salylsäure genannt, da sie aus Salicylsäure, $C_6H_4(OH)CO_2H$, erhalten wurde [6]). Letztere wird von Phosphorpentachlorid in eine Chlorverbindung verwandelt, die von Wasser in Salzsäure und Chlorsalylsäure oder Orthochlorbenzoësäure, $C_6H_4Cl.CO_2H$, zersetzt wird. Durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam wurde daraus Salylsäure erhalten. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in undeutlichen Nadeln oder Blättchen, welche getrocknet ein sandiges Pulver

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 453. [2]) Ibid. 11, 2258. [3]) Bourgoin; Ann. chim. phys. [5] 15, 168. [4]) Bourgoin, Bull. soc. chim. 29, 242. [5]) Compt. rend. chim. 1849, 154. [6]) Ann. Chem. Pharm. 115, 187.

bilden, das geruchlos ist, während die weichen, leichten Blättchen der Benzoësäure schwach, aber deutlich aromatisch riechen. Kocht man aber die wässerige Lösung, so macht sich der charakteristische Geruch der letzteren geltend. Sie schmilzt bei niedrigerer Temperatur als Benzoësäure, von welcher sie sich auch dadurch unterscheidet, dass sie beim Erhitzen mit einer zur Lösung unzulänglichen Menge Wassers schmilzt, und dass ihre heisse, gesättigte Lösung sich beim Erkalten milchig trübt und dann unter Ausscheidung von Krystallflocken wieder klärt. Auch ihre Salze zeigen sich in Krystallform und Löslichkeit verschieden von den Benzoaten.

Kekulé bestätigte diese Resultate[1]), und Griess erhielt durch Zersetzung von in siedendem Alkohol suspendirter Azoamidobenzoësäure mit Stickstofftrioxid eine Säure, die er mit Salylsäure identisch fand[2]). Kolbe und Lautemann sprachen die Vermuthung aus, dass die Isomerie der beiden Säuren durch eine Verschiedenheit ihrer Radicale bedingt sei[3]); aber Cannizzaro fand, dass sie bei der Destillation mit Aetzbaryt ein durchaus identisches Benzol liefern[4]).

Man nahm dann an, dass hier ein Fall von physikalischer Isomerie vorliege, bis Reichenbach und Beilstein zeigten, dass Salylsäure nichts als eine mehr oder weniger verunreinigte Benzoësäure ist[5]). Unterwirft man die aus Salicylsäure erhaltene der Destillation mit Wasserdampf, so geht vollständig reine Benzoësäure mit dem richtigen Schmelzpunkte und allen ihren charakteristischen Eigenschaften über, was Kolbe bestätigt hat, welcher fand, dass seiner Salylsäure eine geringe Menge einer gelblichen, schmierigen Substanz anhaftet, welche bei der Destillation mit Wasser zurückbleibt. Setzt man etwas derselben zu einer heiss gesättigten Lösung von reiner Benzoësäure, so krystallisirt dieselbe beim Erkalten als Salylsäure aus. Die Beimischung lässt sich auch durch Zusatz von Kaliumpermanganat zur heissen Lösung zerstören[6]).

Die aus Azoamidobenzoësäure erhaltene Salylsäure enthält etwas Nitrobenzoësäure, wie auch die Benzoësäure, welche man durch Oxydation von Toluol mit verdünnter Salpetersäure erhält[7]). Destillirt man mit Wasserdampf, so verflüchtigt sich mit der Benzoësäure eine Spur der Nitroverbindung, welche verhindert, dass erstere schön und deutlich krystallisirt, und versetzt man eine heiss gesättigte Lösung von Benzoësäure mit etwas Nitrobenzoësäure, so trübt sie sich milchig beim Erkalten und scheidet Flocken aus, welche viel löslicher als die reine Säure sind und bei niedriger Temperatur schmelzen. Weder durch Umkrystallisiren noch durch Sublimiren lässt sich daraus reine Benzoësäure gewinnen. Man erreicht dieses aber leicht, indem man in concentrirtem Ammoniak löst, mit Schwefelwasserstoff sättigt, dann zum Kochen er-

1) Ann. Chem. Pharm. 117, 158. 2) Ibid. 117, 34. 3) Ibid. 115, 169. 4) Ibid. Suppl. 1, 247. 5) Ann. Chem. Pharm. 131, 309. 6) Journ. prakt. Chem. [2] 12, 151. 7) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 120, 214.

hitzt und das Ammoniumsulfid im Wasserbade verjagt. Salzsäure fällt nun reine Benzoësäure, während Amidobenzoësäure in Lösung bleibt (Reichenbach und Beilstein).

Auch eine Beimischung von Zimmtsäure, welche bei 133·3° schmilzt, erniedrigt den Schmelzpunkt der Benzoësäure bedeutend [1]), so dass ein Gemisch gleicher Theile schon bei 84·3° schmilzt, während, wenn mehr Zimmtsäure oder Benzoësäure vorhanden ist, der Schmelzpunkt sich erhöht [2]).

Die Benzoësäure findet Verwendung in der Farbentechnik und in der Medicin. Sie hat antiseptische Eigenschaften, wirkt jedoch weniger stark als Salicylsäure [3]). Die Beobachtung, dass Preisselbeeren der Gährung und Fäulniss im auffallenden Grade widerstehen, gab die Veranlassung zur Entdeckung der Benzoësäure in denselben.

(291) Wenn man ein Gemisch von Benzoësäure und gelöschtem Kalk oder Aetzbaryt der Destillation unterwirft, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Benzol (Mitscherlich). Dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Erhitzen mit Aetznatron [4]), sowie wenn man ihren Dampf über erhitzten Bimsstein [5]) oder Eisen [6]) leitet. Hierbei entsteht stets etwas Diphenyl, und bei sehr hoher Temperatur wird sie unter Abscheidung von Graphit in Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, zerlegt [7]). Leitet man sie in Dampfform über erhitzten Zinkstaub, so wird sie zu Benzaldehyd reducirt [8]). Kocht man ihre wässerige Lösung mit Natriumamalgam, so bilden sich Benzaldehyd, Benzylalkohol, eine krystallinische Verbindung, $C_{14}H_{14}O_2$, und Benzoleïnsäure, $C_7H_{10}O_2$ [9]), welche weiter unten beschrieben wird. Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 275° bis 280° wird sie zunächst zu Toluol reducirt; beim weiteren Erhitzen entstehen Heptan und Hexan, welches letztere von dem durch Spaltung entstandenen Benzol herrührt [10]).

Von wässeriger Chromsäure wird sie nicht angegriffen; Ozon verbrennt sie in alkalischer Lösung zu Kohlendioxid und Wasser [11]). Im thierischen Organismus geht sie in den Urin als Hippursäure über [12]); zugleich wird ein Theil zu Bernsteinsäure oxydirt, welche auch entsteht, wenn man Benzoësäure in wässeriger Lösung mit Bleidioxid und Schwefelsäure behandelt [13]). Durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure bilden sich nach Carius Kohlendioxid, Ameisensäure und etwas Phtalsäure [14]); Oudemans fand ausserdem eine kleine Menge der isomeren

[1]) Kolb u. Lautemann, Ann Chem. Pharm. **119**, 136. [2]) Kachler, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 515. [3]) Kolbe und v. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 133, 178. [4]) Barth und Schreder, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 2555. [5]) Barreswill u. Boudault, Journ. pharm. chim. **5**, 265. [6]) F. d'Arcet, Journ. prakt. Chem. **13**, 427. [7]) Schulz, Ann. Chem. Pharm. **174**, 202. [8]) Baeyer, ibid. **140**, 295. [9]) Kolbe, ibid. **118**, 122; Herrmann, ibid. **132**, 75. [10]) Berthelot, Jahresb. Chem. 1867, 364. [11]) Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. **125**, 207. [12]) Wöhler, Berzelius' Lehrb., Ed. 4, **4**, 376; siehe auch Hippursäure. [13]) Meissner u. Shepard, Jahresb. Chem. 1866, 397. [14]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 72.

Terephtalsäure [1]). Unterwirft man die Lösung des Kaliumsalzes der Einwirkung des galvanischen Stromes, so wird die Säure nicht in ähnlicher Weise wie die fetten Säuren zersetzt, sondern der frei werdende Sauerstoff wirkt oxydirend unter Bildung von Kohlendioxid, Kohlenoxid und etwas Acetylen [2]).

Benzoleïnsäure oder Hydrobenzoësäure, $C_7H_{10}O_2$, bildet sich, wenn man mit Natriumamalgam auf eine siedende Lösung von Benzoësäure unter jeweiligem Zusatz von Chlorwasserstoff einwirkt. Zugleich entstehen Benzylalkohol und ein krystallinischer Körper, $C_{14}H_{14}O_2$ [3]). Dieselbe Säure erhielt Otto aus Hydrobenzursäure [4]) und neben anderen Verbindungen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylglykolsäure (§. 294) [5]). Sie ist eine ölige Flüssigkeit, welche widerlich, der Valeriansäure ähnlich riecht und sich an der Luft rasch verändert. Leitet man Chlorwasserstoff in ihre alkoholische Lösung, so entsteht der Aethylester, welcher dem Aethylvalerat ähnlich, aber schärfer riecht; an der Luft wird der Geruch höchst unangenehm und erschwert durch das lange Haften an den Kleidern seine Untersuchung sowohl, als auch die der freien Säure.

Salze und Ester der Benzoësäure.

(292) Die Benzoësäure zersetzt in wässeriger Lösung die Carbonate; leitet man dagegen Kohlendioxid in eine alkoholische Lösung von Kaliumbenzoat, so scheidet sich Kaliumcarbonat aus. Die meisten Benzoate sind in Wasser und auch in Weingeist löslich; einige, wie Natriumbenzoat und das Baryumsalz, werden ihrer Lösung durch Thierkohle entzogen und Calciumbenzoat sogar zersetzt, so dass man mit Aether freie Benzoësäure ausziehen kann [6]).

Kaliumbenzoat, $C_7H_5KO_2 + 3H_2O$, krystallisirt schwierig in an der Luft verwitternden Blättchen und ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich.

Natriumbenzoat, $C_7H_5NaO_2 + H_2O$, krystallisirt in Nadeln, welche an der Luft verwittern und in Weingeist schwer löslich sind. Es wird in der Medicin benutzt.

Ammoniumbenzoat, $C_7H_5(NH_4)O_2$, scheidet sich aus einer Lösung, welche überschüssiges Ammoniak enthält, in zerfliesslichen, rhombischen Krystallen ab; es dient ebenfalls als Arzneimittel. Lässt man seine wässerige Lösung verdunsten, so erhält man grosse Krystalle des schwerer löslichen, sauren Salzes, $C_7H_5(NH_4)O_2 + C_7H_6O_2$ (Berzelius).

1) Zeitschr. Chem. 1869, 84. 2) Berthelot, Bull. soc. chim. [2] 9, 103; Bourgoin, ibid. 431. 3) Herrmann, Ann. Chem. Pharm. 132, 75. 4) Ibid. 134, 115. 5) Ibid. 145, 350. 6) L. Liebermann, Ber. Wien. Akad. 1877, 331.

Calciumbenzoat, $(C_7H_5O_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt aus warmem Wasser in langen, zu Büscheln vereinigten, glänzenden Nadeln, welche sich in 29 Theilen kaltem Wasser lösen und an der Luft verwittern.

Baryumbenzoat, $(C_7H_5O_2)_2Ba + 3H_2O$, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in Nadeln oder harten, glänzenden Tafeln.

Bleibenzoat, $(C_7H_5O_2)_2Pb + H_2O$, erhält man auf Zusatz von Bleizucker zu einer Lösung des Kaliumsalzes als krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag.

Kupferbenzoat, $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in hellblauen, zu kugeligen Massen vereinigten Blättchen oder Nadeln.

Silberbenzoat, $C_7H_5AgO_2$, ist ein käsiger Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in flachen Nadeln krystallisirt und auch in Weingeist löslich ist.

Mercuribenzoat, $(C_7H_5O_2)_2Hg + H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Ferribenzoat, $(C_7H_5O_2)_6Fe_2$, erhielt Berzelius durch Auflösen von Eisenhydroxid in wässeriger Benzoësäure in gelben Nadeln, welche von Wasser und Weingeist unter Bildung eines unlöslichen, basischen Salzes zersetzt werden. Sestini konnte diese Verbindung nicht darstellen [1]. Setzt man ein lösliches Benzoat zu neutralem Eisenchlorid, so entsteht ein röthlichgelber Niederschlag, welcher beim Waschen mit Wasser in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz zersetzt wird. Wird die Eisenlösung vorher mit so viel Ammoniak versetzt, dass sie sich dunkelroth färbt, so erzeugen lösliche Benzoate einen voluminösen, wasserhaltigen, fleischfarbigen Niederschlag von $(C_7H_5O_2)_3Fe_2(OH)_3$, der durch kaltes Wasser nicht verändert wird.

Man benutzt diese Reactionen bei der Trennung des Eisens von Mangan und zum Nachweis von Benzoësäure und ihrer Trennung von anderen Säuren.

Methylbenzoat, $C_6H_5.CO.OCH_3$, erhält man am besten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoësäure in Methylalkohol, Destillation und Fällen des Esters mit Wasser [2]. Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 199° siedet.

Aethylbenzoat wurde schon 1785 von Scheele durch Destillation von Weingeist, Benzoësäure und Salzsäure dargestellt. Es bildet sich nicht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure in der Kälte stehen lässt; aber wenn man etwas Salzsäure zusetzt oder auf 100° erhitzt, geht die Esterbildung langsam voran. Um es darzustellen, verfährt man ähnlich, wie bei der Gewinnung des Methylesters, oder man erwärmt die alkoholische Lösung der Säure mit Schwefelsäure oder Salz-

[1] Zeitschr. Chem. 4, 668. [2] Carius, Ann. Chem. Pharm. **110**, 210.

säure. Es ist eine angenehm, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 213° siedet.

Aethylbenzoat bildet sich auch leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Weingeist (Wöhler und Liebig), welcher davon leichter angegriffen wird als Wasser. Man kann daher die Gegenwart von Alkohol, selbst in einer sehr verdünnten, wässerigen Lösung, leicht nachweisen, indem man mit etwas Benzoylchlorid erwärmt und durch Zusatz von Natronlauge den Ueberschuss des letzteren zerstört, worauf, selbst wenn nur 0·1 Procent Alkohol vorhanden war, der charakteristische Geruch des Aethylbenzoats deutlich zu erkennen ist (Berthelot; siehe Bd. III, §. 165).

		Siedepunkt
Isopropylbenzoat [1]	$C_6H_5.CO.OCH(CH_3)_2$	218°
Propylbenzoat [2]	$C_6H_5.CO.OC_3H_7$	229·5°
Butylbenzoat [3]	$C_6H_5.CO.OC_4H_9$	247·3°
Amylbenzoat [4]	$C_6H_5.CO.OC_5H_{11}$	260·7°
Octylbenzoat [5]	$C_6H_5.CO.OC_8H_{17}$	306°
Allylbenzoat [6]	$C_6H_5.CO.OC_3H_5$	228°

Benzylbenzoat, $C_6H_5.CO.OCH_2.C_6H_5$, erhielt Cannizzaro durch Destillation von Benzylalkohol mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid [7]). Es siedet bei 323° bis 324°, hat bei 19° das specifische Gewicht 1·1227 und erstarrt in einer Kältemischung zu glänzenden, compacten Krystallen, welche bei 21° schmelzen [8]). Wie schon erwähnt, entsteht es auch bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Benzaldehyd (§. 258), und es ist ein Bestandtheil des Perubalsams [9]) und Tolubalsams [10]), aber daraus noch nicht rein erhalten worden. Der wasserhaltige Ester erleidet bei der Destillation Zersetzung, bei welcher sich Benzoësäure, Benzylalkohol und Toluol bilden.

Aethylenbenzoat, $(C_6H_5.CO_2)_2C_2H_4$, erhielt Wurtz durch Einwirkung von Silberbenzoat auf Aethylenbromid [11]); es krystallisirt aus Aether in glänzenden rhombischen Prismen [12]), welche bei 67° schmelzen.

In ähnlicher Weise sind folgende Propylenester erhalten worden:

Propylenbenzoat [13]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.OCH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.CO.OCH.CH_3 \end{array}$$
, zähe Flüssigkeit, Schmelzpunkt —

[1]) Silva, Ann. Chem. Pharm. 154, 255. [2]) Linnemann, ibid. 161, 28. [3]) Ibid. 161, 92. [4]) Rieckher, ibid. 64, 336. [5]) Zincke, ibid. 152, 7. [6]) Hofmann und Cahours, ibid. 100, 358; 102, 297. [7]) Ibid. 90, 254. [8]) L. Claisen, Privatmittheilung. [9]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 152, 129; Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 18. [10]) Busse, ibid. 9, 830. [11]) Jahresber. Chem. 1859, 676. [12]) Bodewig, ibid. 1879, 676. [13]) Friedel u. Crafts, Zeitschr. Chem. 1871, 489; Mayer, Ann. Chem. Pharm. 133, 255.

Trimethylenbenzoat[1]: Schmelzpunkt

$\begin{matrix} C_6H_5.CO.OCH_2 \\ C_6H_5.CO.OCH_2 \end{matrix}>CH_2$, schuppige Krystalle, 53°

Dimethylmethylenbenzoat[2]:

$\begin{matrix} C_6H_5.CO.O \\ C_6H_5.CO.O \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, monokline Pyramiden, 69 bis 71°

Letzterer Ester giebt beim Verseifen Aceton.

Benzidenbenzoat, $(C_6H_5.CO.O)_2CH.C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Benzidenchlorid auf Silberbenzoat und bildet durchsichtige Krystalle, welche bei 50° schmelzen[3].

Benzoësäure-Ester des Glycerins, Erythrits, Mannits, der Glykosen u. s. w. sind ebenfalls dargestellt worden[4].

(293) Phenylbenzoat, $C_6H_5.CO.OC_6H_5$. Unter den Destillationsproducten von Kupferbenzoat fanden Ettling und Stenhouse eine Verbindung, welche sie Benzoëoxid, C_7H_5O, nannten[5]) und die Gerhardt für das Radical Benzoyl hielt[6]. List und Limpricht fanden dann, dass sie die Formel $C_{13}H_{10}O_2$ hat und durch alkoholisches Kali in Benzoësäure und Carbolsäure gespalten wird, weshalb sie sich als benzoësaures Phenyloxid kundgiebt[7]. Sie zeigten ferner, dass sie identisch mit Benzophenid ist, welches Laurent und Gerhardt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenol erhalten hatten[8].

Phenylbenzoat entsteht leicht, wenn man Benzoylchlorid mit Phenol erhitzt, so lange sich noch Chlorwasserstoff entwickelt, und bildet sich auch beim Erhitzen von Phenol mit Benzamid[9]. Es ist leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt aus einem Gemisch beider in glänzenden, monoklinen Prismen[10], welche bei 71° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Sein Geruch erinnert an Geranium. Chlor und Brom bewirken Substitution im Phenyl, und nicht im Benzoyl.

Trinitrophenylbenzoat, $C_6H_5.CO.OC_6H_2(NO_2)_3$, erhielten Gerhardt und Laurent durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Benzoylchlorid. Es ist nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in glänzenden, goldgelben, rhombischen Blättchen, welche beim Erhitzen verpuffen[11].

Kresylbenzoat, $C_6H_5.CO.OC_6H_4.CH_3$. Die drei isomeren Ester sind von Engelhardt und Latschinow dargestellt worden[12].

1) Reboul, Ann. chim. phys. [5] **14**, 500. 2) Oppenheim, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**, 360; Friedel und Ladenburg, ibid. **145**, 195. 3) Engelhardt, Jahresber. Chem. 1857, 471; Wicke, Ann. Chem. Pharm. **102**, 356. 4) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. **88**, 311; **92**, 302; Jahresber. 1855, 677; 1856, 660; 1860, 509. 5) Ann. Chem. Pharm. **53**, 77 u. 99. 6) Ibid. **87**, 162. 7) Ibid. **90**, 190. 8) Ibid. **75**, 75; **87**, 161. 9) Guareschi, ibid. **171**, 141. 10) Bodewig, Jahresber. 1879, 675. 11) Ann. Chem. Pharm. **75**, 77. 12) Zeitschr. Chem. 1869, 615; siehe auch Kekulé, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1007; Guareschi, Ann. Chem. Pharm. **171**, 142.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Orthokresylbenzoat, ölige Flüssigkeit . .	—	—
Metakresylbenzoat, Krystalle	38°	290—300°
Parakresylbenzoat, sechsseitige Tafeln . .	70°	—

Phenylenbenzoat, $(C_6H_5.CO.O)_2C_6H_4$, ist ebenfalls in drei isomeren Formen bekannt, welche aus den Dihydroxybenzolen erhalten wurden.

	Schmelzpunkt
Dibenzoylpyrocatechin, rhombische Krystalle [1] . .	—
Dibenzoylresorcin, Schuppen [2]	117°
Dibenzoylhydrochinon, seideglänzende Nadeln [3] . .	199°

Tribenzoylphloroglucin, $(C_6H_5.CO.O)_3C_6H_3$, bildet kleine glänzende Schuppen, welche fast unlöslich in Alkohol sind [4]; der Benzoësäureester des Pyrogallols krystallisirt nach Malin nicht, aber sein Dimethyläther, welcher neben zwei Homologen in den höher siedenden Antheilen des Buchenholztheeröls aufgefunden wurde, giebt, wie auch die zwei anderen Aether, einen sehr charakteristischen Benzoylester [5]. Da letztere durch ihre verschiedene Löslichkeit ermöglichen, die in ihren Eigenschaften sehr ähnlichen Aether zu trennen, so sollen sie hier aufgeführt werden:

	Schmelzpunkt
Benzoylpyrogalloldimethyläther:	
$C_6H_5.CO.O\,C_6H_3(OCH_3)_2$	118°
Benzoylmethylpyrogalloldimethyläther:	
$C_6H_5.CO.O\,C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2$	118° bis 119°
Benzoylpropylpyrogalloldimethyläther:	
$C_6H_5.CO.O\,C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2$	91°

Chinonoximbenzoat, $C_6H_4O(NO.CO.C_6H_5)$, entsteht, wenn man Benzoylchlorid zu Natriumchinonoximat (§. 104), das mit reinem Aether oder Chloroform überschichtet ist, fügt. Es krystallisirt in gelblichen Nadeln, welche unter Zersetzung bei 168° bis 175° schmelzen und mit Phenol und Schwefelsäure Liebermann's Reaction geben [6].

(294) Benzoylglykolsäure, $C_6H_5.CO.OCH_2.CO_2H$, ist bis jetzt nur aus Hippursäure oder Benzoylamidoessigsäure erhalten worden, indem man sie mit salpetriger Säure behandelt [7] oder Chlor in ihre verdünnte alkalische Lösung einleitet [8]. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Tafeln oder grossen Prismen und zerfällt beim Kochen mit Wasser oder schneller mit verdünnten Mineralsäuren in Benzoësäure und Glykolsäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ihre wässerige

[1]) Nachbauer, Ann. Chem. Pharm. 107, 243. [2]) Malin, ibid. 138, 76; Döbner, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 2269. [3]) Döbner und Wolff, ibid. 12, 661. [4]) Hlasiwetz und Pfaundler, Ann. Chem. Pharm. 119, 199. [5]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1373. [6]) Walker, ibid. 17, 399. [7]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 68, 54; Strecker und Sokolow, ibid. 80, 17. [8]) Gössmann, ibid. 99, 181.

Lösung erhielt Otto zwei isomere, noch wenig untersuchte Säuren, neben Benzoleïnsäure (§. 291).

Aethylbenzoylglykolat, $C_6H_5.CO.OCH_2.CO_2C_2H_5$, erhielt Andrejew durch Erhitzen von Aethylchloracetat mit Natriumbenzoat, als eine Flüssigkeit, welche bei 277° bis 279° siedet und beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge in Alkohol, Benzoësäure und Glykolsäure zerfällt [1]).

Benzoylmilchsäure, $CH_3(CH.O.CO.C_6H_5)CO_2H$, entsteht, wenn man Milchsäure mit Benzoësäure auf 180° erhitzt [2]), sowie durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Milchsäure oder Calciumlactat [3]). Sie scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung in Tafeln oder Spiessen ab, welche bei 112° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird sie in Milchsäure und Benzoësäure gespalten.

Aethylbenzoyllactat, $C_{10}H_9O_4.C_2H_5$, bildet sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethyllactat und beim Erwärmen von Silberbenzoyllactat mit Aethyljodid. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 288° siedet und beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Milchsäure und Aethylbenzoat zerfällt.

Benzoylverbindungen der Weinsäure und der Traubensäure sind ebenfalls dargestellt worden [4]).

Oxide des Benzoyls.

(295) Benzoyloxid oder Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5.CO)_2O$, wurde von Gerhardt 1853 entdeckt. Er erhielt es zuerst durch Erhitzen von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoat und nannte es wasserfreie Benzoësäure oder Benzoylbenzoat [5]); später fand er, dass man es einfacher erhält durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf überschüssiges Natriumbenzoat, indem ein Theil desselben zunächst in Benzoylchlorid verwandelt wird [6]). Statt des Phosphoroxychlorids kann man auch Phosphorpentachlorid [7]) oder Chlorschwefel [8]) anwenden. Ferner entsteht es in kleiner Menge, wenn man Benzoësäure mit Phosphorpentoxid erhitzt [9]) und in grösserer durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Baryumoxid auf 140° bis 150° [10]), oder mit Benzoësäure auf 160° bis 220° [11]). Gerhardt hatte schon gefunden, dass man es auch leicht erhält durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumoxalat:

$$K_2C_2O_4 + 2C_6H_5.COCl = (C_6H_5.CO)_2O + 2KCl + CO + CO_2.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 284. [2]) Strecker u. Sokolow, loc. cit.; Strecker, ibid. **91**, 359. [3]) Wislicenus, ibid. **133**, 264. [4]) Dessaignes, Jahresber. 1857, 307; Perkin, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **5**, 274; Anschütz und Pictet, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1178. [5]) Ann. Chem. Pharm. **82**, 127. [6]) Ibid. **87**, 73. [7]) Wunder, Journ. prakt. Chem. **61**, 280. [8]) Heintz, Pogg. Ann. **98**, 458. [9]) Etard und Gal, Bull. soc. chim. **25**, 342. [10]) Gal, Ann. Chem. Pharm. **128**, 127. [11]) Anschütz, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1882.

Statt des Kaliumsalzes wendet man vortheilhaft wasserfreie Oxalsäure an; die Reaction geht bei 50° bis 60° unter gleichmässiger Gasentwickelung voran, und man erhält, neben unangegriffenem Chlorid und etwas Benzoësäure, 80 Procent der theoretischen Ausbeute [1]). Endlich lässt es sich aus Benzenyltrichlorid durch Erwärmen mit Silberoxid oder concentrirter Schwefelsäure, welche 4·6 Procent Wasser enthält, darstellen [2]):

$$2\,C_6H_5.CCl_3 + 3\,H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>O + 6\,HCl.$$

Statt Schwefelsäure kann man auch wasserfreie Oxalsäure anwenden [3]):

$$2\,C_6H_5.CCl_3 + 3\,C_2O_4H_2 = (C_6H_5.CO)_2O + 3\,HCl + 3\,CO + 3\,CO_2.$$

Benzoësäureanhydrid krystallisirt in rhombischen Prismen (Bodewig), welche bei 42° schmelzen; es siedet, wenn die Quecksilbersäule des Thermometers ganz vom Dampf umhüllt ist, bei 360° (Anschütz) und ist in Weingeist und Aether ziemlich löslich. Von kaltem Wasser wird es kaum angegriffen; erhitzt man es mit Wasser, so verbindet es sich damit langsam zu Benzoësäure, und beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Aethylbenzoat. Erhitzt man es im Chlorwasserstoffstrome, so zerfällt es in Benzoylchlorid und Benzoësäure [4]). Chlor und Brom wirken ähnlich unter gleichzeitiger Bildung von Substitutionsproducten.

Benzoylacetyloxid oder Essigbenzoësäureanhydrid, $CH_3.CO.O.CO.C_6H_5$. Diese Verbindung, welche Gerhardt wasserfreie Benzoësäureessigsäure nannte [5]), erhielt er durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumbenzoat. Es ist eine schwere, ölige Flüssigkeit, welche angenehm nach spanischem Wein riecht, langsam von Wasser, rascher durch Alkalien zersetzt wird, und bei der Destillation sich vollständig in Benzoësäureanhydrid und Essigsäureanhydrid spaltet [5]). Es bildet sich auch, wenn man Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid auf 220° erhitzt [6]). Nach Loir erhält man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumacetat ein Anhydrid, welches sich von dem nach Gerhardt's Methode dargestellten dadurch unterscheidet, dass es beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff auf 130° Acetylchlorid liefere, während Gerhardt's Verbindung erst bei 160° unter Bildung von Benzoylchlorid angegriffen werde [7]). Wie aber Greene gezeigt hat, ist dieses nicht richtig; die auf die eine oder andere Weise dargestellte Verbindung verhält sich vollständig gleich gegen Salzsäure und giebt dieselben Producte — Acetylchlorid und Essigsäure, Benzoylchlorid und Benzoësäure — wie die einfachen Anhydride für sich [8]).

[1]) Anschütz, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1882. [2]) Jenssen, ibid. **12**, 1495, Patent 30. Oct. 1878 (Nr. 6689). [3]) Anschütz, ibid. **226**, 20. [4]) Mösling, Ann. Chem. Pharm. **118**, 303. [5]) Ibid. **87**, 81. [6]) Anschütz, ibid. **226**, 12. [7]) Ann. chim. phys. [5] **18**, 132. [8]) Bull. soc. chim. **33**, 424.

Man kennt noch eine Anzahl anderer gemischter Anhydride, welche wie das vorhergehende bei der Destillation in Benzoësäureanhydrid und ein anderes einfaches Anhydrid zerfallen [1]) und sich demnach mehr wie Gemisch als definitive Verbindungen verhalten.

Benzoyldioxid oder Benzoylperoxid, $(C_6H_5.CO)_2O_2$, erhielt Brodie durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Baryumdioxid; es scheidet sich aus Aether oder Schwefelkohlenstoff in rhombischen Krystallen aus, welche bei 103·5° schmelzen, beim stärkeren Erhitzen verpuffen und mit Kalilauge gekocht unter Entwickelung von Sauerstoff in Benzoësäure übergehen [2]).

Haloidverbindungen des Benzoyls.

(296) Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$, wurde 1832 von Wöhler und Liebig entdeckt; sie erhielten es durch Einwirkung von trockenem Chlor auf reines Bittermandelöl und beschrieben es als eine wasserhelle Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, höchst durchdringenden, besonders die Augen stark angreifenden Geruch besitzt, der an den scharfen Geruch des Meerrettigs erinnert [3]). Cahours erhielt es dann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäure [4]), Gerhardt durch die von Phosphoroxychlorid auf Natriumbenzoat [5]) und Béchamp fand, dass es auch beim Erwärmen von Benzoësäure mit Phosphortrichlorid entsteht [6]). Friedel machte später die für die Bildung der Säurechloride wichtige Beobachtung, dass es sich auch bildet, wenn man Chlorwasserstoff über ein auf 200° erhitztes Gemenge von Benzoësäure und Phosphorpentoxid leitet [7]). Die Angabe von Harnitz-Harnitzky, dass es auch entstehe, wenn man ein Gemisch von Carbonylchlorid und Benzoldampf dem Sonnenlichte aussetze [8]), konnte Berthelot nicht bestätigen [9]), wohl aber bildet es sich, wenn zugleich Aluminiumchlorid gegenwärtig ist [10]) (§. 23).

Auch beim Erhitzen von Benzenyltrichlorid mit wasserfreier Oxalsäure bildet es sich:

$$C_6H_5.CCl_3 + C_2O_4H_2 = C_6H_5.COCl + 2HCl + CO_2 + CO.$$

Hierbei entsteht aber zugleich Benzoësäureanhydrid.

Um es darzustellen, erwärmt man ein Gemisch von zwei Molecülen Phosphortrichlorid mit drei Molecülen Benzoësäure, so lange sich Salz-

[1]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 82, 127; 87, 163; Chiozza, ibid. 84, 106; 86, 259; Chiozza und Malerba, ibid. 91, 102. [2]) Ann. Chem. Pharm. 108, 80; Lippmann, Monatsh. Chem. 5, 560. [3]) Ibid. 3, 262. [4]) Ibid. 60, 251. [5]) Ibid. 87, 63. [6]) Journ. prakt. Chem. 68, 489. [7]) Bull. soc. chim. 2, 80. [8]) Ann. Chem. Pharm. 132, 72. [9]) Bull. soc. chim. 13, 9 u. 392. [10]) Ador, Crafts u. Friedel, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1854.

säure entwickelt, setzt etwas Wasser hinzu und reinigt die sich ausscheidende ölige Flüssigkeit durch Destillation; oder man erhitzt gleiche Molecüle Benzoësäure und Phosphorpentachlorid, worauf man destillirt; zuerst geht Phosphoroxychlorid mit etwas Benzoylchlorid gemischt über und dann das letztere fast rein. Das Phosphoroxychlorid benutzt man zu einer weiteren Darstellung, indem man es mit Natriumbenzoat destillirt, wobei ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden ist, da sich sonst Benzoësäureanhydrid bildet. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Benzoylchlorid befreit man durch Behandeln mit wenig kaltem Wasser von anhängenden Chloriden des Phosphors und reinigt es durch Destillation.

Es ist eine stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 0^0 das specifische Gewicht 1·2324 hat und beim stärkeren Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die bei -1^0 schmelzen. Es siedet bei 198^0; sein Dampf greift die Schleimhäute und Athmungsorgane heftig an. Mit kaltem Wasser zersetzt es sich langsam, mit heissem rascher in Benzoësäure und Salzsäure; von Weingeist wird es rasch in Aethylbenzoat verwandelt (§. 292); ähnlich wirken andere Alkohole. Da es so leicht doppelte Zersetzungen eingeht, wird es vielfach zur Darstellung anderer Benzoylverbindungen benutzt; im Vorhergehenden sind schon viele solcher Anwendungen erwähnt worden, und im Folgenden werden noch andere aufgeführt werden. Wie Acetylchlorid, wendet man es auch häufig an, um die Anzahl der Hydroxyle in Kohlenstoffverbindungen festzustellen.

Wie Gerhardt und Laurent fanden, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Benzaldehyd die Verbindung $C_6H_5.CHO + C_6H_5.COCl$, welche in kaltem Weingeist unlöslich ist und in glänzenden Blättern krystallisirt, die bei der Destillation in ihre Bestandtheile und beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Benzaldehydbenzoësäure zerfallen[1]); letztere Verbindung entspricht dem auf analoge Weise aus Acetaldehyd erhaltenen Aethidenchloracetin (Bd. III, §. 358) und ist daher Benzidenbenzochlorhydrin, $C_6H_5.CH\begin{cases}Cl\\O.CO.C_6H_5\end{cases}$.

Benzoylbromid, $C_6H_5.COBr$. Durch Einwirkung von Brom auf Bittermandelöl erhielten Wöhler und Liebig eine krystallinische Verbindung, welche sie für Benzoylbromid hielten. Wie aber Claisen fand, ist dieser Körper Benzidenbenzobromhydrin; er erhielt Benzoylbromid durch Erwärmen von drei Molecülen Benzoësäure mit zwei Molecülen Phosphortribromid als eine wasserhelle Flüssigkeit, welche dem Chlorid ähnlich riecht, an der Luft stärker raucht, von Wasser und Weingeist leichter angegriffen wird und bei 218^0 bis 219^0 siedet[2]). Mit Benzaldehyd vereinigt es sich zu dem oben erwähnten Benzidenbenzobromhydrin oder Brombenzylbenzoat, $C_6H_5.CHBr.O.CO.C_6H_5$, das aus kochendem Petroleumäther in kurzen Prismen oder dicken Tafeln

[1]) Jahresber. Chem. 1850, 489. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2473.

krystallisirt, welche bei 69° bis 70° schmelzen und bei der Destillation in ihre Bestandtheile zerfallen. Dieselbe Verbindung gewann Paternò, neben Aethylbromid, Benzylbromid und Benzaldehyd, bei Einwirkung von Brom auf Aethylbenzoat, hielt sie aber ebenfalls für Benzoylbromid [1]).

Benzoyljodid, $C_6H_5.COJ$, erhielten Wöhler und Liebig durch Erhitzen des Chlorids mit Kaliumjodid als eine farblose, blätterig krystallinische Masse, die leicht, unter Freiwerden von etwas Jod, schmilzt, stechend riecht und von Wasser und Weingeist zersetzt wird. Es wurde nicht analysirt.

Benzoylfluorid, $C_6H_5.COF$, gewann Borodin durch Destillation des Chlorids mit saurem Kaliumfluorid, F_2HK, in einer Platinretorte. Es ist eine farblose, ölige, schwere Flüssigkeit, welche bei 161·5° siedet, noch heftiger als Benzoylchlorid riecht und mit Wasser in Benzoësäure und Flusssäure zerfällt [2]).

Schwefelverbindungen des Benzoyls.

(297) Thiobenzoësäure, $C_6H_5.CO.SH$. Salze derselben erhielt Cloëz durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumsulfid und Doppelzersetzung des so gewonnenen Kaliumthiobenzoats mit anderen Metallsalzen [3]). Die von ihm daraus erhaltene, als Thiobenzoësäure betrachtete Verbindung war jedenfalls Benzoyldisulfid. Man erhält die freie Säure leicht, wenn man das Kaliumsalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt; die sich abscheidende, gelbliche, schweflig riechende Flüssigkeit erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, welche bei 24° schmilzt, sich bei der Destillation zersetzt, aber mit Wasserdampf flüchtig ist. Sie wird leicht zu Benzoyldisulfid oxydirt; dieses findet schon beim Verdampfen ihrer weingeistigen Lösung an der Luft statt [4]).

Kaliumthiobenzoat, $C_6H_5.CO.SK$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Tafeln oder Prismen, und ist sehr leicht in Wasser löslich. Das Silbersalz ist ein gelblichweisser und das Bleisalz ein weisser Niederschlag, die sich leicht unter Schwärzung zersetzen. Kupfervitriol giebt eine grünlichgelbe Fällung, welche nach einiger Zeit roth wird und nun Benzoyldisulfid enthält, und Eisenchlorid erzeugt einen violettbraunen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird.

Aethylthiobenzoat, $C_6H_5.CO.SC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Bleimercaptid, $Pb(SC_2H_5)_2$ [5]), und von Aethyljodid auf Silberthiobenzoat. Es ist eine gelbe, widerlich riechende

[1]) Gaz. chim. ital. 1, 586. [2]) Ann. Chem. Pharm. 126, 60. [3]) Ibid. 115, 27. [4]) Engelhardt, Latschinow und Malyschew, Zeitschr. Chem. 1868, 353. [5]) Tütschew, Jahresber. Chem. 1863, 483.

Flüssigkeit, welche bei 242° bis 243° siedet, beim Verseifen mit Kalilauge in Benzoësäure und Aethylhydrosulfid zersetzt wird, während Kaliumhydrosulfid letzteres, neben Thiobenzoësäure, erzeugt. Durch Kaliumpermanganat und verdünnte Schwefelsäure wird es zu Benzoësäure und Aethylsulfonsäure oxydirt [1]).

Phenylthiobenzoat, $C_6H_5.CO.SC_6H_5$, erhält man durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Phenylhydrosulfid [2]). Es krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 56° schmelzen.

Benzylthiobenzoat, $C_6H_5.CO.SCH_2.C_6H_5$, ist leicht in Weingeist und Benzol löslich und bildet glänzende, asymmetrische Krystalle, welche bei 39·5° schmelzen. Gegen Reagentien verhält es sich dem Aethylester analog [3]).

Benzoylsulfid, $(C_6H_5.CO)_2S$, oder Thiobenzoësäureanhydrid erhielten Wöhler und Liebig im unreinen Zustande durch Destillation von Benzoylchlorid mit Bleisulfid. Um es darzustellen, behandelt man Kaliumthiobenzoat mit Benzoylchlorid (Engelhardt, Latschinow und Malyschew). Es krystallisirt aus Aether in grossen Prismen, welche bei 48° schmelzen und sich bei der Destillation zersetzen. Mit Ammoniak erwärmt, liefert es Benzamid und Thiobenzoësäure; letztere entsteht auch durch Einwirkung von weingeistigem Kaliumhydrosulfid, während Aetzkali daneben auch Benzoësäure bildet.

Benzoyldisulfid, $(C_6H_5.CO)_2S_2$, entsteht durch Oxydation der Thiobenzoësäure, sowie wenn man Benzoësäureanhydrid in einem Strome von trockenem Schwefelwasserstoff erhitzt [4]). Um es darzustellen, setzt man eine Lösung von Jod in Kaliumjodid zu einer wässerigen Lösung von Kaliumthiobenzoat. Es ist in Weingeist und Aether schwer löslich und krystallisirt aus heissem Schwefelkohlenstoff in grossen Prismen oder sechsseitigen Tafeln, welche bei 128° schmelzen und sich wenige Grade höher violettroth färben.

Dithiobenzoësäure, $C_6H_5.CS.SH$, entsteht in kleiner Menge, wenn man Benzoylchlorid mit Bleisulfid erhitzt. Leichter erhält man sie durch Versetzen einer sehr verdünnten, alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid mit Benzenyltrichlorid [5]):

$$C_6H_5.CCl_3 + 2K_2S = C_6H_5.CS.SK + 3KCl.$$

Aus der Lösung fällt Bleizucker erst Schwefelblei und dann das Bleisalz der Säure, die man daraus durch Salzsäure abscheidet. Sie ist eine schwere, dunkelviolettrothe, ölige Flüssigkeit, die sich in Aether mit carminrother Farbe löst und an der Luft rasch verharzt.

[1]) Beckmann, Journ. prakt. Chem. [2] 17, 463. [2]) Schiller u. Otto, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1635. [3]) Lüders und Otto, ibid 13, 1285. [4]) Mosling, Ann. Chem. Pharm. 118, 304. [5]) Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. Chem. 1868, 456; siehe auch Fleischer, Ann. Chem. Pharm. 140, 240.

Bleidithiobenzoat, $(C_6H_5.CS_2)_2Pb$, ist ein mennigrother Niederschlag, welcher aus kochendem Xylol in feinen, rothen Nadeln krystallisirt.

Benzoylthiocyanat, $C_6H_5.CO.S.CN$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Bleithiocyanat in der Kälte. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche stechend und nach bitteren Mandeln riecht und nur im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destillirt werden kann [1]). Mit Ammoniak verbindet es sich zu Benzoylthiocarbamid, $(C_6H_5.CO)HN.CS.NH_2$, weshalb es wohl Benzoylsenföl, $C_6H_5.CO.N.CS$, ist.

Stickstoffverbindungen des Benzoyls.

(298) Benzamid, $C_6H_5.CO.NH_2$, erhielten Wöhler und Liebig durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniak und Fehling durch Kochen von Hippursäure mit Wasser und Bleidioxid [2]). Dumas fand, dass es auch entsteht, wenn man Aethylbenzoat mit wässerigem Ammoniak zusammenbringt; die Reaction findet rascher statt, wenn man auf 100° erhitzt [3]). In derselben Weise bildet es sich aus Benzoësäureanhydrid [4]).

Um es darzustellen, reibt man Benzoylchlorid mit festem Ammoniumcarbonat zusammen, wäscht das Product mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus heissem Wasser oder Weingeist [5]). Man kann auch gleiche Molecüle Benzoësäure und Ammoniumthiocyanat auf 150° bis 170° erhitzen, wobei Carbonylsulfid, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid entweichen, und Benzamid zurückbleibt, das man mit Ammoniak wäscht, um etwas Benzoësäure zu entfernen [6]).

Es ist wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem, namentlich ammoniakhaltigem löslich und löst sich auch leicht in Weingeist und Aether. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich beim raschem Erkalten in kleinen Blättchen, bei langsamer Krystallisation in feinen Nadeln ab, die sich allmälig in grössere Krystalle verwandeln. Letztere erhält man auch, wenn man ein Gemisch von Aethylbenzoat und Ammoniak stehen lässt oder beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Verbindung; sie bestehen aus gut ausgebildeten, monoklinen Tafeln [7]), welche bei 128° schmelzen [8]). Es siedet bei 286° bis 290°, wobei eine kleine Menge in Wasser und Benzonitril, $C_6H_5.CN$, zerfällt. Letztere Verbindung entsteht leicht daraus, wenn man es mit wasserentziehenden Mitteln

[1]) Miquel, Ann. chim. phys. [5] **11**, 300. [2]) Fehling, Ann. Chem. Pharm. **25**, 48; Schwarz, ibid. **75**, 195. [3]) Compt. rend. **25**, 734. [4]) Scheitz, Marsh und Geuther, Zeitschr. Chem. 1868, 302. [5]) Gerhardt, Chim. org. **3**, 268. [6]) Kekulé, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 113. [7]) Klein, Ann. Chem. Pharm. **166**, 184. [8]) Schiff u. Tassinari, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1785.

erhitzt; Wöhler und Liebig fanden schon, dass, wenn man es mit Aetzbaryt erhitzt, ein öliger, aromatisch riechender Körper, der süss schmeckt, destillirt und der auch entsteht, wenn man seinen Dampf durch eine glühende Röhre leitet. Derselbe wurde später als das von Fehling 1844 entdeckte Benzonitril erkannt [1]).

Verdünnte Alkalien zersetzen es beim Erhitzen nicht; kocht man es aber mit starker Kalilauge oder Salzsäure, so zerlegt es sich in Ammoniak und Benzoësäure, und beim Kochen mit Phenol entstehen Ammoniak und Phenylbenzoat [2]). Erhitzt man es mit Aethylnitrit auf 120^0, so findet folgende Reaction statt [3]):

$$C_6H_5.CO.NH_2 + NO.OC_2H_5 = C_6H_5.CO.OC_2H_5 + H_2O + N_2.$$

Behandelt man seine Lösung in wasserhaltigem Aether mit Natriumamalgam und hält sie durch Zusatz von Salzsäure neutral, so bildet sich Benzylalkohol [4]).

Durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung wird es in Anilin verwandelt, gerade so wie Acetamid in Methylamin übergeht (§. 270).

Salzsaures Benzamid, $C_6H_5.CO.NH_2.ClH$, entsteht durch Auflösen von Benzamid in heisser concentrirter Salzsäure [5]), sowie, wenn man Chlorwasserstoff in ein Gemisch gleicher Molecüle von Benzonitril und Wasser leitet [6]). Es krystallisirt in langen Prismen, die an der Luft rasch die Säure verlieren.

Quecksilberbenzamid, $(C_6H_5.CO.NH)_2Hg$, erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxid in einer heissen, wässerigen Lösung von Benzamid [7]); beim Erkalten erhält man einen Krystallbrei, der, aus Alkohol umkrystallisirt, in Blättern erhalten wird, welche bei 222^0 bis 224^0 schmelzen [8]).

(299) Benzoylderivate von Aminen und Amidobasen entstehen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die letzteren:

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Dimethylbenzamid [9]):			
$C_6H_5.CO.N(CH_3)_2$,	grosse Krystalle . .	41^0–42^0	255^0–257^0
Diäthylbenzamid [10]):			
$C_6H_5.CO.N(C_2H_5)_2$,	flüssig	—	280^0–282^0
Aethylenbenzamid [11]):			
$(C_6H_5.CO.NH)_2C_2H_4$,	Nadeln	249^0	—

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **192**, 362. [2]) Guareschi, ibid. **171**, 141. [3]) Meyer u. Stüber, ibid. **165**, 186. [4]) Guareschi, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1462. [5]) Dessaignes Ann. Chem. Pharm. **82**, 234. [6]) Pinner u. Klein, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1896; **11**, 10. [7]) Dessaignes, loc. cit. [8]) Oppenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1392. [9]) Hallmann, ibid. **9**, 846. [10]) Ibid. [11]) Hofmann, ibid. **5**, 246; Kraut u. Schwartz, Ann. Chem. Pharm. **223**, 43.

Benzanilid oder Benzoylanilin, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5)H$, erhielt Gerhardt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anilin [1]), und Leuckart fand, dass es sich auch aus Phenylisocyanat und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bildet [2]). Es ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 160° bis 161° [3]) schmelzen und sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Durch kochende, wässerige Säuren oder Alkalien wird es nicht angegriffen; schmelzendes Aetzkali zerlegt es in Anilin und Benzoësäure. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in die drei Benzoylnitraniline, $C_6H_4(NO_2)N(CO.C_6H_5)H$:

		Schmelzpunkt
Ortho [4]),	lange, hellgelbe Nadeln	94° bis 95°
Meta [5]),	Blätter	155·5°
Para [6]),	kleine Prismen . . .	199°

Durch reducirende Mittel werden die zwei letzteren in die entsprechenden Benzoyldiamidobenzole, $C_6H_4(NH_2)N(CO.C_6H_5)H$, übergeführt [7]); die Orthoverbindung aber verwandelt sich in das später zu beschreibende Phenylenbenzamidin: $C_6H_5.C\left\langle{NH \atop N}\right\rangle C_6H_4$.

		Schmelzpunkt
	Benzoylmethylanilin [8]):	
$C_6H_5N(CO.C_6H_5)CH_3$,	kleine monokline Krystalle .	59°
	Benzoyldiphenylamin [9]):	
$(C_6H_5)_2N(CO.C_6H_5)$,	rhombische Nadeln	176°–177°
	Benzoylorthotoluid [10]):	
$(C_6H_4.CH_3)N(CO.C_6H_5)H$,	Nadeln	142°–143°
	Benzoylparatoluid [11]):	
$(C_6H_4.CH_3)N(CO.C_6H_5)H$,	lange Nadeln	155°

(300) Methylendibenzamid, $CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2$. Durch Erwärmen von Hippursäure, $C_9H_9NO_3$ (§. 302), mit Bleiperoxid und verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure erhielt Schwarz einen krystallinischen Körper, den er dem Producte mit Weingeist entzog. Derselbe löste sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure ohne Veränderung und wurde durch Oxydationsmittel nur schwierig angegriffen, weshalb er ihn Hipparaffin (*ἵππος, parum affinis*) nannte. Die Analyse führte zur Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$ [12]). Maier, welcher es ebenfalls darstellte, gab ihm die Zusammensetzung C_8H_7NO und fand, dass man bei seiner Dar-

1) Ann. Chem. Pharm. **60**, 311; **87**, 164. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 873. 3) Wallach u. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. **184**, 80. 4) Mears, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 774; Schwarz, ibid. **10**, 1709. 5) Bell, ibid. **7**, 498; Hübner, ibid. **10**, 1716. 6) Stöver, ibid. **7**, 463 u. 1314. 7) C. A. Bell, ibid. **7**, 497 u. 1504; Sennewald, **9**, 775; Stöver, loc. cit. 8) Hepp, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 237. 9) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **132**, 166; Bernthsen, ibid. **192**, 13. 10) Brückner, ibid. **205**, 230. 11) Kelbe, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 875. 12) Ann. Chem. Pharm. **75**, 201.

stellung eine andere krystallinische Verbindung, das Hipparin, $C_8H_9NO_2$, erhält[1]). Schwarz nahm später seine Untersuchung wieder auf und zeigte, dass letztere Verbindung nichts anderes als Aethylhippurat ist; durch Erhitzen des Hipparaffins mit Wasser auf 170° bis 180° erhielt er Benzamid und einen Körper, der die Reactionen des Aldehyds zeigte, weshalb er annahm, er sei „Aethylendibenzimid", $C_2H_4(C_7NH_6O)_2$, und, trotz einiger abweichender Eigenschaften, identisch mit der Verbindung, die er aus Aldehyd und Benzamid mit Hülfe von Phosphorpentoxid erhielt[2]). Kraut und Schwarz aber fanden, dass es identisch mit Methylendibenzamid ist[3]), welches Hepp und Spiess durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf ein Gemisch von Methylal, $CH_2(OCH_3)_2$, und Benzonitril erhalten hatten[4]).

Es ist nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus Weingeist in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 223° schmelzen. Kocht man es mit Schwefelsäure von 32 Procent, so entstehen Ammoniak, Benzoësäure und Formaldehyd.

Aethidendibenzamid, $CH_3.CH(NH.COC_6H_5)_2$, erhielt Limpricht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aldehydammoniak[5]) und Nencki durch die von Benzamid auf Aldehyd, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt waren[6]). Um es darzustellen, trägt man in gut gekühlte Schwefelsäure erst Paraldehyd und dann Benzonitril und verdünnt nach einigen Stunden mit Wasser (Hepp und Spiess). Es krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen Nadeln, welche bei 204° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren. Von rauchender Salzsäure wird es in Aldehyd und Benzamid gespalten.

Dibenzamid, $N(CO.C_6H_5)_2H$, erhielten Baumert und Landolt, neben Benzamid, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumamid[7]). Barth und Senhofer fanden, dass es sich leicht bildet, wenn man Benzonitril mit einem Gemisch von Vitriolöl und Phosphorpentoxid zusammenbringt und nach einigen Stunden mit Wasser verdünnt, worauf es allmälig auskrystallisirt[8]):

$$2\,C_6H_5.CN + 2\,H_2O = (C_6H_5.CO)_2NH + NH_3.$$

Es entsteht auch leicht, wenn man Lophin, welches durch trockne Destillation von Hydrobenzamid (§. 283) entsteht, in essigsaurer Lösung mit Chromtrioxid behandelt, wobei es glatt in Benzamid und Dibenzamid zerfällt[9]):

$$C_{21}H_{16}N_2 + 2\,O + H_2O = C_7H_5O.NH_2 + (C_7H_5O)_2NH.$$

Aus verdünntem Weingeist scheidet es sich in langen, dünnen Nadeln aus, welche bei 148° schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Ent-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 127, 162. [2]) Wien. Akad. Ber. 77, 762. [3]) Ann. Chem. Pharm. 223, 40. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1424. [5]) Ann. Chem. Pharm. 99, 119. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 159. [7]) Ann. Chem. Pharm. 111, 5. [8]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 975, 1073. [9]) E. Fischer und Proschke, ibid. 13, 708.

wickelung eines Bittermandelgeruches zersetzen. In kaltem Wasser ist es fast nicht, in siedendem ist es nur schwer löslich, leicht aber in Aether, Chloroform und Benzol; aus beiden letzteren erhält man es in schönen rhombischen Krystallen. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Benzoësäure und Ammoniak.

In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht, und beim Concentriren scheidet sich die Verbindung $(C_7H_5O)_2NNa$ in flimmernden Nädelchen oder kurzen, verwachsenen Prismen aus, welche ein halbes Molecül Krystallwasser enthalten, das bei 120° entweicht. Die Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von $(C_7H_5O)_2NAg$ und wird auch von anderen Metallsalzen gefällt.

Durch Erhitzen von Benzamid in einem Strome von Chlorwasserstoff erhielt Schäfer eine Verbindung, welche er für Dibenzamidhydrat, $(C_7H_5O)_2NH + 2H_2O$, hält, und die in Blättchen krystallisirt, welche bei 99° schmelzen und bei höherer Temperatur kein Wasser verlieren, sondern in Benzoësäure und Benzamid zerfallen [1]). Dieser Körper ist augenscheinlich saures Ammoniumbenzoat, $C_7H_5(NH_4)O_2 + C_7H_6O_2$ [2]).

Dibenzanilid, $(C_6H_5.CO)_2NC_6H_5$, wurde von Gerhardt und Chiozza durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanilid erhalten. Es krystallisirt aus Weingeist in feinen glänzenden Nadeln, welche bei 137° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen sublimiren [3]). Durch Erhitzen von Benzoësäure mit Phenylsenföl erhielt Losanitsch ein krystallinisches, blätteriges Dibenzanilid, das bei 155° schmilzt [4]). Steiner dagegen, welcher es nach Gerhard's Methode und durch Erhitzen von Tribenzhydroxylamin, $N(OC_7H_5O)(C_7H_5O)_2$, darstellte, fand in beiden Fällen den Schmelzpunkt 161° [5]).

Thiobenzamid, $C_6H_5.CS.NH_2$, erhielt Cahours durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, mit Ammoniak versetzte Lösung von Benzonitril:

$$C_6H_5.CN + SH_2 = C_6H_5.CS.NH_2.$$

Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, gelben Nadeln, welche bei 117° schmelzen; erhitzt man es mit Wasser und Quecksilberoxid, so entsteht wieder Benzonitril, und durch Zink und Salzsäure wird es zu Benzylamin reducirt [6]). Jod wirkt in weingeistiger Lösung in folgender Weise auf es ein:

$$2C_7H_7SN + 2J_2 = C_{14}H_{10}SN_2 + 4HJ + S.$$

Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, schneeweissen Nadeln, welche bei 90° schmelzen und bei höherer Temperatur ohne Zersetzung destilliren. Sie ist sehr beständig und verändert sich nicht, wenn man sie mit Salzsäure, Schwefelsäure oder

1) Ann. Chem. Pharm. **169**, 111. 2) Beilstein, Org. Chem. 1101. 3) Ann. Chem. Pharm. **87**, 302. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 176. 5) Ann. Chem. Pharm. **178**, 235. 6) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **1**, 102.

mässig concentrirter Salpetersäure auf 150° erhitzt. Kocht man sie mit Kalilauge, so geht sie langsam unter Ammoniakentwickelung in Benzoësäure über. Zink und Salzsäure führt sie in alkoholischer Lösung in die Base, $C_{14}H_{14}N_2$, über [1]), welche isomer mit Aethenyldiphenylamidin ist (§. 128); nebenbei entstehen auch Benzol und Benzonitril [2]). Sie krystallisirt in Blättchen, welche bei 71° schmelzen, ist einsäurig, und ihre weingeistige Lösung reagirt alkalisch.

Thiobenzanilid oder Phenylthiobenzamid, $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)H$, bildet sich beim Erwärmen von Benzanilid mit Phosphorpentasulfid [3]) und krystallisirt aus Weingeist in gelben, dünnen Tafeln oder Prismen, welche bei 97·5° bis 98·5° schmelzen.

Diphenylthiobenzamid, $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$, entsteht, wenn man das asymmetrische Diphenylbenzenylamidin mit Schwefelkohlenstoff auf 130° bis 140° erhitzt:

$$C_6H_5.C(NH)N(C_6H_5)_2 + CS_2 = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2 + CNSH.$$

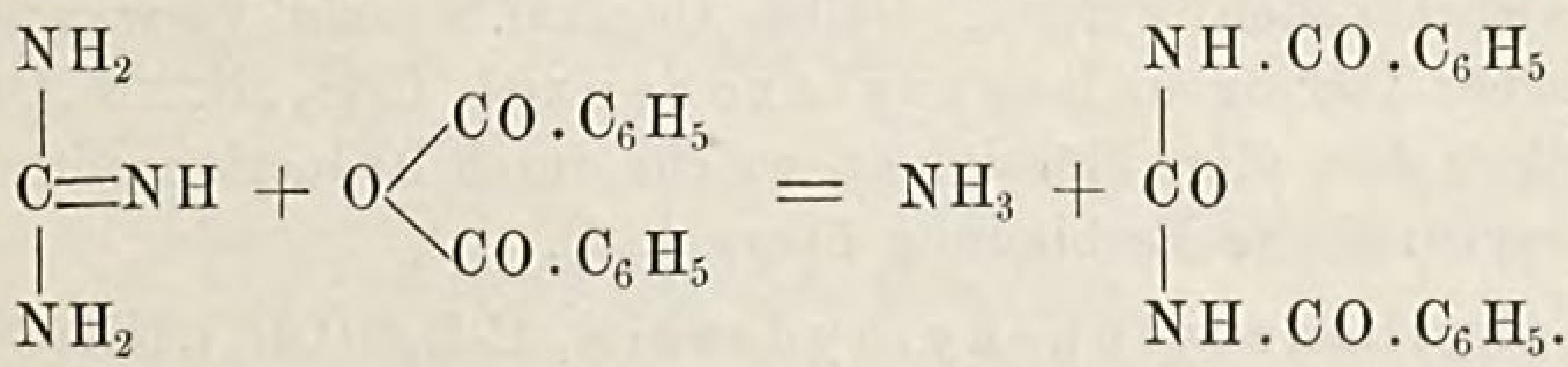
Aus seiner Lösung in Benzol und Alkohol krystallisirt es in dunkelgelben, asymmetrischen Prismen, welche bei 150° bis 151° schmelzen [4]).

(301) Benzoylharnstoff, $C_6H_5.CO.NH.CO.NH_2$, erhielt Zinin durch Erhitzen von Harnstoff mit Benzoylchlorid auf 150° bis 155° [5]). Statt des Chlorids kann man auch das Anhydrid anwenden [6]). Das Monobenzoylcarbamid krystallisirt aus Weingeist in langen, dünnen Blättern, welche etwa bei 200° schmelzen und, wenn vorsichtig höher erhitzt, in Benzamid und Cyanursäure zerfallen.

Symmetrisches Aethylbenzoylcarbamid [7]), $CO\begin{cases}NH.C_2H_5\\NH.CO.C_6H_5,\end{cases}$ Nadeln.

Asymmetrisches Aethylbenzoylcarbamid [8]), $CO\begin{cases}NH_2\\N(C_2H_5)CO.C_6H_5,\end{cases}$ Rhomboëder.

Dibenzoylharnstoff, $CO(NH.CO.C_6H_5)_2$, entsteht neben Salzsäure, Kohlendioxid, Salmiak, Benzoësäure und Benzonitril, wenn Benzamid mit Carbonylchlorid auf 160° bis 170° erhitzt wird [9]) und auch aus kohlensaurem Guanidin und Benzoësäureanhydrid bei 100° [10]):



[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 644. [2]) Wanstrat, ibid. 6, 335. [3]) Bernthsen, ibid. 11, 503. [4]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 192, 37. [5]) Ibid. 92, 404. [6]) Geuther, Scheitz und Marsh, Zeitschr. Chem. 1868, 305. [7]) Leuckart, Journ. prakt. Chem. [2] 21, 33; Miquel, Ann. chim. phys. [5] 11, 318. [8]) Lössner, Journ. prakt. Chem. [2] 10, 251. [9]) Schmidt, ibid. [2] 5, 58. [10]) Creath, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1739.

Aus Weingeist krystallisirt er in Nadeln, welche bei 210° schmelzen und beim Kochen mit starken Säuren in Kohlendioxid, Ammoniak und Benzoësäure zerfallen, während verdünnte Kalilauge ihn in Benzamid und Kohlendioxid spaltet.

Benzoylthioharnstoff, $C_6H_5.CO.NH.CS.NH_2$, bildet sich beim Erhitzen von Thiocarbamid mit Benzoylchlorid [1]) und durch die Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf Benzoylthiocyanat [2]). Man erhält ihn aus verdünntem Weingeist in kleinen Prismen, welche sehr bitter schmecken und bei 171° schmelzen.

Durch Einwirkung von Benzoylthiocyanat auf Amine und Amidobasen hat Miquel noch folgende Verbindungen dargestellt:

		Schmelzpunkt
Aethylbenzoylthiocarbamid:		
$CS\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\NH.C_2H_5\end{cases}$,	feine Prismen	134°
Phenylbenzoylthiocarbamid:		
$CS\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$,	lange Nadeln	148°—149°
Benzylbenzoylthiocarbamid:		
$CS\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\NH.CH_2.C_6H_5\end{cases}$,	kleine Prismen	145°
Paratolylbenzoylthiocarbamid:		
$CS\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}$,	lange Prismen	165°

Benzoylphenylhydrazin, $C_6H_5NH—NH(CO.C_6H_5)$. Um dasselbe rein zu erhalten, löst man zwei Molecüle Phenylhydrazin in der fünffachen Menge Aether und setzt unter Abkühlen nach und nach ein Molecül Benzoylchlorid zu. Man filtrirt dann ab, entfernt aus dem Rückstande das salzsaure Phenylhydrazin durch Auskochen mit Wasser und krystallisirt das rückständige Benzoylphenylhydrazin aus kochendem Weingeist um. Es bildet feine Prismen, welche bei 168° schmelzen, sich leicht in verdünnter warmer Kalilauge lösen und daraus durch Säuren wieder abgeschieden werden. Gelbes Quecksilberoxid verwandelt es in alkoholischer Lösung in Benzoylazobenzol, $C_6H_5.N{=}N.CO.C_6H_5$, eine dunkelrothe, ölige Flüssigkeit, welche durch Reductionsmittel wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht [3]).

Methylbenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5N(CH_3).NH(CO.C_6H_5)$. Um diese Verbindung darzustellen, löst man Benzoylhydrazin in Holzgeist, setzt Natrium und dann Methyljodid zu, wobei das Gemisch sich erwärmt. Nach mehreren Stunden erhitzt man kurze Zeit auf 100°, um

[1]) Pike, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 755. [2]) Miquel, Ann. chim. phys. [5] 11, 313. [3]) E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

die Reaction zu Ende zu führen. Methylbenzoylhydrazin krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nädelchen, welche bei 153° schmelzen. Löst man es in Salzsäure und setzt eine Spur salpetriger Säure hinzu, so tritt eine intensive Rothfärbung ein, welche bei grösseren Mengen in Schwarzbraun übergeht.

Erhitzt man Methylbenzoylphenylhydrazin mit concentrirter Salzsäure, so wird es in Benzoësäure und Methylphenylhydrazin gespalten; letzteres erkennt man leicht durch Ueberführen in das charakteristische Tetrazon, welches bei 137° und nicht, wie früher angegeben, bei 133° schmilzt (§. 164)[1].

Dibenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5N(CO.C_6H_5)N(CO.C_6H_5)H$, erhält man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzoylphenylhydrazin oder auf Kaliumphenylhydrazinsulfonat. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen Prismen, welche bei 177° bis 178° schmelzen und sich in wässerigen Alkalien langsam lösen. Setzt man die berechnete Menge Natrium zu der alkalischen Lösung und erwärmt, so löst es sich, und beim Erkalten scheidet sich das Salz $C_{20}H_{15}N_2O_2Na$ in glänzenden Blättchen ab, welche in Wasser leicht löslich sind.

Methyldibenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5N(CO.C_6H_5)N(CO.C_6H_5)CH_3$, entsteht, wenn man die Lösung des Natriumsalzes mit Methyljodid erhitzt. Es bildet glänzend weisse, gut ausgebildete, weiche Krystalle, welche bei 145° schmelzen, nicht in Wasser oder Alkalien, aber leicht in heissem Weingeist löslich sind. Destillirt man es mit Aetzkali, so wird es in Benzoësäure und Hydrazophenylmethyl, $C_6H_5.NH—NH(CH_3)$, gespalten. Dasselbe ist ein farbloses Oel, das sich an der Luft rasch oxydirt, aber beständige Salze bildet. Setzt man Quecksilberoxid zu seiner ätherischen Lösung, so entsteht Azophenylmethyl, $C_6H_5N{=}NCH_3$, ein gelbes, eigenthümlich riechendes Oel, welches sich schon mit Aether, schneller mit Wasserdampf verflüchtigt und bei etwa 150° unter starker Zersetzung destillirt (Tafel).

Benzoyldiphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N—NH(CO.C_6H_5)$, erhielt Fischer aus Benzoylchlorid und Diphenylhydrazin; es ist schwer in Weingeist und Aether löslich; aus heissem Aceton krystallisirt es in feinen Nadeln, welche bei 192° schmelzen[2].

Hippursäure, $C_9H_9NO_3$.

(302) Wie schon bei Benzoësäure erwähnt, fand Rouelle 1776, dass im Harne der Kühe und Kameele ein den Benzoëblumen analoges Salz enthalten ist, und Fourcroy und Vauquelin beobachteten im Harne der

[1]) Tafel, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1739. [2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 178.

Grasfresser eine eigenthümliche Säure, welche sie für Benzoësäure hielten. Liebig zeigte aber 1829, dass dieselbe stickstoffhaltig ist, in ihren Eigenschaften von der Benzoësäure gänzlich abweicht und sagt: „Da ich die Säure aus dem Pferdeharn vorzugsweise untersucht habe, so werde ich sie, in Ermangelung eines passenderen Namens, mit Hippursäure bezeichnen“ (ἵππος Pferd, οὖρον Harn). Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung verschiedener Producte, worunter Benzoësäure, wodurch die Erfahrung von Fourcroy und Vauquelin bestätigt wird, „dass man nämlich aus dem Pferdeharne Benzoësäure gewinnen kann, in dem sie aber als solche nicht enthalten ist“ [1]). Er stellte zuerst die Formel $C_{10}H_{10}NO_3$ auf, welche er später in die richtige umänderte [2]), und die von Dumas und Peligot bestätigt wurde [3]). Pelouze fand dann, dass beim Kochen von Hippursäure mit Braunstein und sehr verdünnter Schwefelsäure sich Benzoësäure, Ammoniak und Kohlendioxid bilden [4]), während Fehling, als er sie mit Wasser und Bleiperoxid kochte, Benzamid und Kohlendioxid erhielt [5]), worauf Dessaignes die wichtige Beobachtung machte, dass sie sich beim Kochen mit starken Alkalien oder Säuren in Benzoësäure und Glycocoll (Amidoessigsäure) spaltet [6]) und er mit der Mehrzahl der Chemiker annahm, die Hippursäure sei eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure und Glycocoll. Berzelius machte aber darauf aufmerksam, dass man aber dann die Einwirkung von Bleiperoxid nicht verstehen kann.

Einen weiteren wichtigen Schritt zur Aufklärung der Constitution der Hippursäure that Strecker [7]), welcher fand, dass sie durch die Einwirkung von salpetriger Säure in Benzoylglycolsäure (§. 294) übergeht, welche er und Sokolow näher untersuchten. Dieselbe spaltet sich durch Wasseraufnahme in Benzoësäure und Glycolsäure und wurde daher als eine aus beiden gepaarte Säure betrachtet, deren Amidoverbindung die Hippursäure ist [8]).

Dessaignes versuchte nun, Hippursäure künstlich durch Erhitzen von Glycocoll mit Benzoylchlorid darzustellen, doch ohne Erfolg; die Schuld davon konnte das Auftreten der Salzsäure sein; um dieses zu vermeiden, wandte er das Zinksalz des Glycocolls oder Zinkamidacetat an, und fand, dass sich Hippursäure langsam bildet, wenn man Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und schneller, wenn man es bei 120^0 darauf einwirken lässt [9]). Später erhielt er sie auch durch Erhitzen von Benzoësäure mit Glycocoll auf 160^0 [10]), und Jazukowitzsch stellte sie dar, indem er Chloressigsäure mit Benzamid erhitzte [11]); die Ausbeute war aber gering, wegen der Bildung freier Salzsäure. Hiermit war festgestellt, dass Hippursäure Benzoylamidoessigsäure ist:

[1]) Pogg. Ann. **17**, 389. [2]) Ibid. **32**, 573. [3]) Ann. Chem. Pharm. **14**, 69. [4]) Ibid. **26**, 60. [5]) Ibid. **28**, 40. [6]) Journ. prakt. Chem. **37**, 244. [7]) Ann. Chem. Pharm. **68**, 54. [8]) Ibid. **80**, 17. [9]) Ibid. **87**, 325. [10]) Jahresber. Chem. 1857, 367. [11]) Zeitschr. Chem. 1867, 466.

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + HO.CO.C_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.OH \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO.OH \end{array} + NH_2.CO.C_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.OH \end{array} + HCl.$$

Sie entsteht auch, neben anderen Producten, welche später erwähnt werden, aus Benzoylchlorid und Silberamidacetat [1]) und sehr leicht, wenn man Glycocoll mit Benzoësäureanhydrid erwärmt [2]), oder Benzoylchlorid zu einer concentrirten, wässerigen Lösung des ersteren setzt [3]).

Liebig fand sie auch im Menschenharn [4]), mit dem täglich etwa 1 g ausgeschieden wird [5]). Nach Weismann bildet sie sich bei Pflanzenkost reichlicher als bei Fleischnahrung [6]) und nach Ducheck kommt sie zwar häufig aber nicht immer im menschlichen Urin vor [7]). In dem eines an Veitstanz leidenden Mädchens, welches nur Aepfel und Brot ass, fand Pettenkofer sogar 1·3 Procent; die Menge nahm ab, als es wieder Fleisch genoss [8]).

Lehmann fand sie bei Diabetes, schon ehe sie Liebig im normalen Harne nachgewiesen hatte [9]), und seitdem ist sie häufig in grösserer Menge in diabetischem Harne aufgefunden worden. Auch in dem sauren Harne bei Fiebern jeder Art kommt sie reichlich vor [10]).

Liebig [11]), wie auch Dumas [12]) nahmen an, dass frischer Pferdeharn stets Hippursäure enthalte, die beim Faulen in Benzoësäure übergehe. Später nahm der erstere an, dass Pferde und Rindvieh, wenn sie ruhig im Stalle stehen, Hippursäure erzeugen; bei angestrengter Arbeit aber Benzoësäure [13]), und Erdmann und Marchand fanden, dass der Harn von Luxuspferden gewöhnlich die erstere, der von Ackerpferden dagegen letztere Säure enthält [14]). Lehmann, welcher den Harn einer grossen Anzahl gut und schlecht gefütterter Pferde, gesunder und kranker untersuchte, fand aber ohne Ausnahme nur Hippursäure, so lange der Harn nicht zu lange an der Luft gestanden hatte. Nach längerem Stehen, besonders nachdem sich Ammoniak gebildet hatte, war nur Benzoësäure vorhanden, welche durch ein besonderes Ferment gebildet wurde. Als er solchen Harn zu frischem setzte, der nur Hippursäure enthielt, zersetzte sich letztere beim Abdampfen und es konnte nur Benzoësäure erhalten werden [15]). In dem Harne von arabischen Hengsten, die nicht arbeiteten, sondern als Beschäler dienten, fand Roussin eine grosse

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 24, 239; 26, 145. [2]) Curtius, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1662. [3]) Baum, Zeitschr. physiolog. Chem. 9, 465. [4]) Ann. Chem. Pharm. 50, 169. [5]) Ibid. 106, 164. [6]) Jahresber. Chem. 1858, 572. [7]) Gmelin, Org. Chem. 5, 332. [8]) Ann. Chem. Pharm. 52, 86. [9]) Journ. prakt. Chem. 6, 113. [10]) Gmelin's Organ. Chem. 5, 334. [11]) Ann. Chem. Pharm. 30, 280. [12]) Ann. chim. phys. 57, 331. [13]) Ann. Chem. Pharm. 41, 272; Organ. Chem. in Anwendung auf Phys. und Pathol. 84. [14]) Journ. prakt. Chem. 26, 491. [15]) Gmelin, Organ. Chem. 5, 332.

Menge Harnstoff, aber keine Hippursäure; andere, welche von den Spahis als Reitpferde benutzt wurden, entleerten weniger Harnstoff, aber 0·5 bis 1 Proc. Hippursäure, und im Harne eines, der nach einem sehr langen Ritt ermüdet war, betrug die Menge 1·4 Proc. und in dem von Omnibuspferden 0·78 Proc. [1]).

Im Kuhharne fand Städeler etwa 1·5 Proc. Hippursäure [2]), und nach Hallwachs lieferte eine Kuh in 24 Stunden mehr als 50 g [3]). Kraut beobachtete, dass Kühe, welche auf die Weide gehen, mehr Hippursäure geben, als solche, die im Stalle gefüttert werden [4]) und bei Fütterung mit Branntweinschlempe entstehen nur Spuren [5]). Im Harne von Ochsen, welche als Futter Haferstroh und Weizenstroh, unter Zusatz von etwas Bohnenschrot, bekamen, wurden 2·1 bis 2·7 Proc., bei Fütterung mit Bohnenstroh und Kleeheu nur 0·4 Proc. und mit Wiesenheu 1·2 bis 1·4 Proc. gefunden [6]). Der Harn säugender Kälber enthält Harnsäure, aber keine Hippursäure (Wöhler). Letztere ist ferner im Harne des Schafes, der Ziege, des Hasens, Kaninchens und des Elephanten (Schwarz). Im Harne eines Kameels, der sehr concentrirt war, da es den Tag nur vier Unzen liess, fand sie Schwarz in sehr reichlicher Menge, und Lehmann konnte sie auch im Harne der Landschildkröte (*Testudo graeca*) nachweisen. Pettenkofer beobachtete ihr Vorkommen in den Krusten, welche sich auf der Haut bei der seltenen als Ichtyose bezeichneten Krankheit bilden [7]), und J. Davy fand sie in Schmetterlingen, Motten, deren Raupen und Excrementen [8]).

Auch Hundeharn enthält eine geringe Menge, selbst bei ausschliesslicher Fleischkost, oder nach längerem Fasten [9]), im Urin der Schweine dagegen konnte sie nicht aufgefunden werden [10]).

(303) Ure machte zuerst die merkwürdige Beobachtung, dass der Harn eines Patienten, welcher Benzoësäure eingenommen hatte, eine reichliche Menge von Hippursäure enthielt [11]). Wöhler hatte schon vorher die Vermuthung ausgesprochen, dass Benzoësäure im Organismus in Hippursäure übergeführt werde, denn er fand im Harne eines Hundes, dem er eine halbe Drachme Benzoësäure gegeben hatte, eine Säure, welche in Prismen krystallisirte und die er für Benzoësäure hielt, später aber, nachdem Liebig die Hippursäure entdeckt hatte, fand er, dass die Säure aus dem Harne offenbar mit letzterer identisch war [12]). Auf seine Veranlassung stellte Keller mit sich Versuche an und nahm Abends 2 g Benzoësäure und wiederholte diese Dose an den folgenden Tagen dreimal täglich. Sein Harn, welcher nun stark sauer reagirte, enthielt beträcht-

[1]) Compt. rend. 42, 583. [2]) Ann. Chem. Pharm. 77, 17. [3]) Ibid. 105, 209. [4]) Chem. Centralbl. 1858, 831. [5]) Schwarz, Ann. Chem. Pharm. 54, 31. [6]) Henneberg, Stohmann u. Rautenberg, ibid. 124, 201. [7]) Ibid. 90, 378. [8]) New Edinb. Phil. Journ. 45, 17. [9]) Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 500. [10]) Boussingault, Ann. chim. phys. [3] 15, 97; von Bibra, Ann. Chem. Pharm. 53, 98. [11]) Repert. Pharm. 27, 642. [12]) Berzelius, Lehrb. Chem. 1831, 4, 376.

liche Mengen von Hippursäure, und da, wie Wöhler sagt, „die Benzoësäure so ohne allen Nachtheil auf die Gesundheit zu seyn scheint, so wäre es leicht, sich auf diese Weise grössere Mengen von Hippursäure zu verschaffen. Man könnte sich dazu eine Person halten, die Wochen lang diese Fabrikation fortsetzen müsste“ [1]). Diese Beobachtungen wurden von Garrod [2]), Schwarz u. A. bestätigt; Marchand fand nach dem Genusse von 30 Gran Benzoësäure 39·2 Gran Hippursäure in seinem Harne [3]).

Wie die Benzoësäure, so werden auch andere Verbindungen, die durch Oxydation in Benzoësäure übergehen, bei ihrem Durchgange durch den Organismus in Hippursäure verwandelt, wie Benzaldehyd [4]), Zimmtsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H$ [5]), Hydrozimmtsäure oder Phenylpropionsäure, $C_6H_5.C_2H_4.CO_2H$ [6]), Mandelsäure oder Phenylglycolsäure, $C_6H_5.CH(OH)CO_2H$ [7]), Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4CO_2H$ [8]), und selbst Toluol [9]).

Die Substitutionsproducte der Benzoësäure erscheinen im Urin als solche der Hippursäure; Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, giebt Phenylacetursäure [10]); Salicylsäure, $C_6H_4(OH)CO_2H$, geht in Salicylursäure [11]) und Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)CO_2H$, in Toluylursäure [12]) über. Phtalsäure aber wird nicht verändert [13]).

Es geht daraus hervor, dass die einbasischen, aromatischen Säuren und Oxysäuren sich im Organismus mit Glycocoll unter Austritt von Wasser vereinigen.

Nachdem Liebig die Hippursäure entdeckt hatte, stellte er sich die Frage, ob man sie als eine Verbindung von Benzoësäure mit einem unbekannten zusammengesetzten Körper, oder als eine eigenthümliche Säure betrachten müsse, als deren Zersetzungsproduct die Benzoësäure auftritt, wie die Kleesäure und Ameisensäure bei Behandlung des Zuckers oder der Stärke mit Salpetersäure. Er entschied sich für die letztere Auffassung und sagt:

„Gegen die erstere Meinung spricht noch der Umstand, dass es mir nicht gelungen ist, aus der Nahrung der Pferde, von welchen der Harn genommen war, die geringste Spur von Benzoësäure darzustellen, wenn diese Säure auch in dem *Antoxanthum odoratum* oder dem *Holcus odoratus*, wie Hr. Vogel gefunden hat, enthalten seyn sollte, woran, ihrer Krystallform nach, zu zweifeln ist.“ Wie später gefunden wurde, enthalten diese wohlriechenden Gräser keine Benzoësäure, sondern Cumarin, $C_9H_6O_2$, welches das Anhydrid der Orthoxyphenylacrylsäure, $C_6H_4(OH)C_2H_2.CO_2H$, ist.

1) Ann. Chem. Pharm. **43**, 108. 2) Phil. Mag. **20**, 501. 3) Journ. prakt. Chem. **35**, 309. 4) Frerichs u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **68**, 336. 5) Erdmann u. Marchand, Journ. prakt. Chem. **26**, 491. 6) E. und H. Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 653. 7) Gräbe und Schultzen, Ann. Chem. Pharm. **142**, 349. 8) Lautemann, ibid. **125**, 12. 9) Nauyen und Schultzen, Zeitschr. Chem. 1868, 29. 10) E. u. H. Salkowski, loc. cit. 11) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. **97**, 249. 12) Kraut, ibid. **98**, 360. 13) Gräbe u. Schultzen, loc. cit.

Nachdem aber nachgewiesen war, dass Benzoësäure und verwandte Körper im Organismus in Hippursäure verwandelt werden, so lag die Vermuthung nahe, dass die im Harne der Pflanzenfresser auftretende von Benzoësäure oder anderen Benzoylverbindungen, die im Futter enthalten seien, abstamme. Hallwachs untersuchte deshalb die hauptsächlichsten Wiesengräser und Futterpflanzen, konnte aber keine Spur von Benzoësäure oder einer anderen Verbindung, welche Hippursäure liefern kann, auffinden; er zeigte zugleich, dass Cumarin sowohl, als Chlorophyll, welches mit der Benzoylreihe verwandt gedacht werden kann, unverändert durch den Organismus gehen [1]).

O. Loew fand aber, dass im Heu Chinasäure, die auch in verschiedenen anderen Pflanzen vorkommt, enthalten ist und hält sie für die Quelle der Hippursäure [2]). Obgleich nun aus Chinasäure letztere Säure entstehen kann, so geht im Organismus nur ein kleiner Theil in Hippursäure über; der grössere wird unverändert wieder abgeschieden [3]).

Dass natürlich nach dem Genusse von Früchten, welche, wie Preisselbeeren und Pflaumen, Benzoësäure enthalten, die Menge der Hippursäure im Harne zunimmt [4]), ist selbstverständlich; Ducheck fand aber bedeutend mehr als der in den Pflaumen enthaltenen Benzoësäure entsprach.

Wie schon früher angegeben, findet sich Hippursäure reichlich im Harne von Diabetikern, welche nur Fleischkost geniessen, und in dem von Kranken, welche mehrere Tage ohne Nahrung zubrachten, sowie auch in geringer Menge im Urin von Hunden bei Fleischnahrung und bei längerem Fasten.

Hieraus folgt nun mit ziemlicher Bestimmtheit, dass die Quelle der Hippursäure oder vielmehr der darin enthaltenen aromatischen Gruppe, die Eiweisskörper sind, welche bekanntlich bei Oxydation Benzaldehyd und Benzoësäure liefern, während aus ihnen bei der pankreatischen Fäulniss Phenylpropionsäure entsteht (E. und H. Salkowski).

Einen weiteren Beweis dafür hat E. Salkowski erbracht, welcher fand, dass im Pferdeharne auch die der Hippursäure homologe Phenylacetursäure, $(C_6H_5.CH_2.CO)NH.CH_2.CO_2H$, vorkommt, welche leicht in Glycocoll und Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, gespalten werden kann. Letztere Säure aber bildet sich ebenfalls neben Phenylpropionsäure bei der Eiweissfäulniss [5]).

Die Quelle der Hippursäure ist demnach dieselbe, wie die der Harnsäure, welche sich vorzugsweise im Organismus der Fleischfresser bildet.

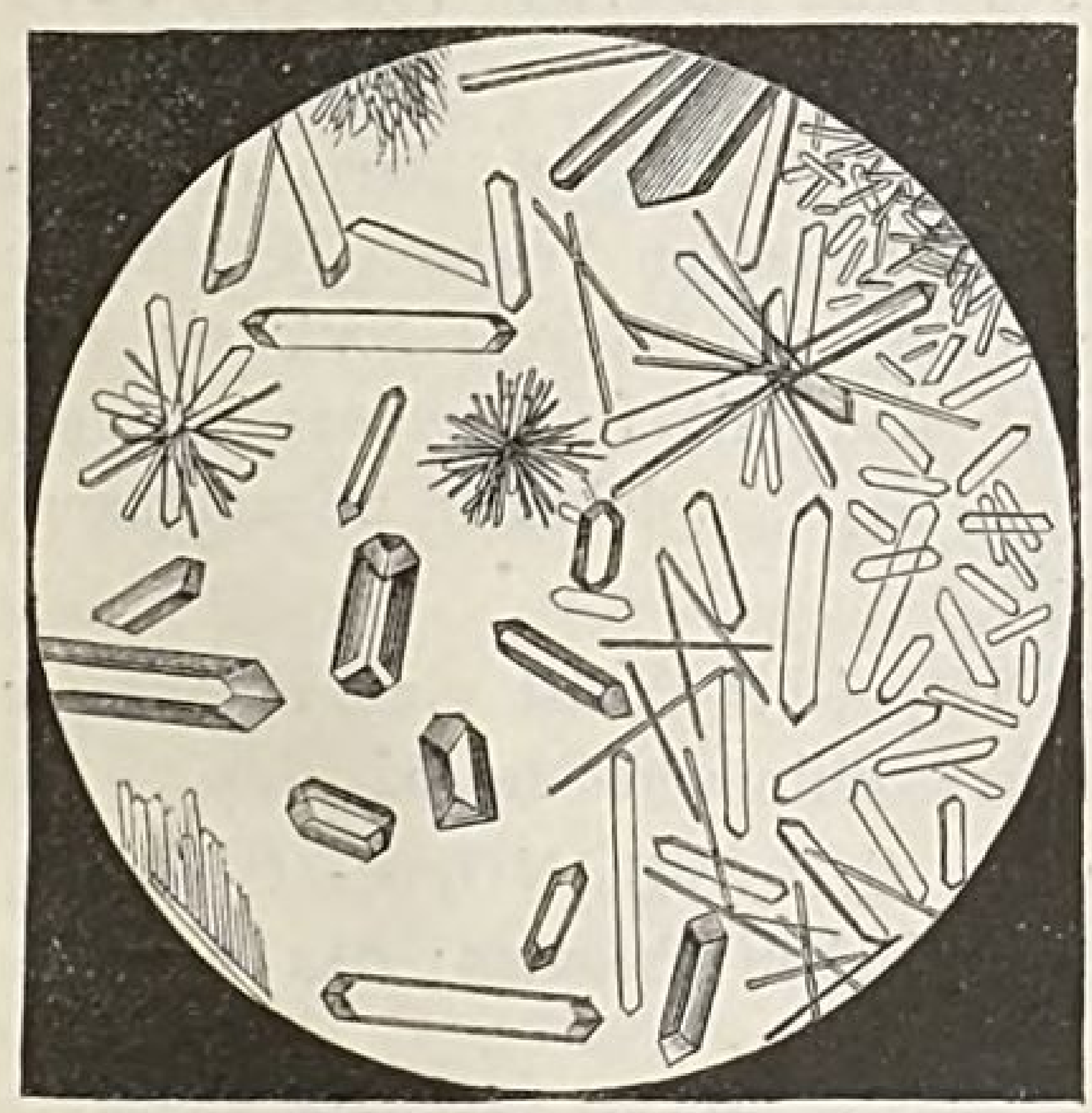
(304) Um sie darzustellen, benutzt man am besten den Harn von Kühen oder Ochsen, welcher manchmal so reich daran ist, dass sie sich auf Zusatz von Salzsäure abscheidet. Sonst kocht man ihn mit Kalkmilch auf, colirt, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure, dampft stark ein und setzt

[1]) Ann. Chem. Pharm. **105**, 207. [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 309. [3]) Stadelmann, Jahresb. Chem. 1879, 982. [4]) Ducheck, Gmelin's Org. Chem. **5**, 332; Thudichum, Jahresb. Chem. 1863, 656. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 3010.

dann einen Ueberschuss von Salzsäure zu [1]). Putz empfiehlt, die neutrale Lösung mit Eisenchlorid zu fällen und den gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure zu zersetzen [2]). Um sie farblos zu erhalten, löst man sie in warmem Chlorwasser [3]) oder behandelt sie in wässeriger Lösung mit Chlorkalk [4]). Zweckmässiger rührt man drei Theile mit einem Theil Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·3 an und filtrirt nach 24 Stunden die Mutterlauge ab [5]). Man kann sie auch in heisser verdünnter Natronlauge lösen und Kaliumpermanganat zusetzen, bis auf Zusatz von Salzsäure sich gelbe Krystalle ausscheiden [6]). Man krystallisirt dann schliesslich, unter Zusatz von Thierkohle, aus heissem Wasser um.

Hippursäure erhält man auch leicht, wenn man fein gepulverte, trockene Amidoessigsäure allmälig in erhitztes, überschüssiges Benzoësäureanhydrid einträgt und im Oelbade erhitzt, bis die Masse sich roth färbt. Man löst nach dem Erkalten in Wasser, neutralisirt mit Natronlauge, säuert mit Salzsäure an und lässt mehrere Tage stehen. Die ausgeschiedene Hippursäure wird mit Wasser und Thierkohle gekocht, das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt und dann langsam erkalten lassen. Die grossen Krystalle, welche man so erhält, wäscht man mit Ligroïn, um anhängende Benzoësäure zu entfernen [7]).

Fig. 15.



Sie bildet lange, rhombische, glänzende, wasserhelle oder milchweisse Prismen oder Nadeln (Fig. 15), die sich bei 0° in 600 Theilen Wasser lösen; auch in kaltem Weingeist und Aether ist sie schwer löslich, leicht aber in warmem Wasser und Alkohol. In Ligroïn ist sie unlöslich und lässt sich dadurch von Benzoësäure trennen. Sie röthet Lackmus, schmeckt aber nicht sauer; schmilzt bei 187·5° (Conrad) und zersetzt sich über 240°, unter Bildung von Blausäure, Benzoësäure, Benzonitril und eines schwarzen, harzartigen Körpers [8]). Wenn man sie mit Aetzkalk auf 260° erhitzt, so entweichen Ammoniak und Benzonitril, während Calciumcarbonat, Calciumbenzoat und etwas Kohle zurückbleiben. Aehnlich verhält sich Aetzbaryt, wobei aber auch Baryumcyanat entsteht, während, wenn man einen Ueberschuss von Baryt anwendet, Benzol, Ammoniak und Methylamin entweichen

[1]) Gregory, Ann. Chem. Pharm. 63, 125. [2]) Jahresber. Chem. 1877, 795. [3]) Dauber, Ann. Chem. Pharm. 74, 202. [4]) Conrad, Journ. prakt. Chem. [2] 15, 244. [5]) Hutstein, Jahresb. 1854, 453. [6]) Gössmann, Ann. Chem. Pharm. 99, 374; Conrad. [7]) Curtius, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1662. [8]) Limpricht u. Uslar, Ann. Chem. Pharm. 88, 133.

und sich Baryumcarbonat und Benzoat, aber kein Cyanid, bilden [1]). Dass sie beim Erhitzen mit starken Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Glycocoll gespalten wird, ist schon erwähnt worden; dieselben Producte entstehen auch, wenn man sie mit einer concentrirten Lösung von Zinkchlorid auf 120° erhitzt; destillirt man sie aber mit wasserfreiem Zinkchlorid, so bilden sich Benzonitril und Kohlendioxid [2]).

Durch Oxydation mit Bleiperoxid und Schwefelsäure oder Salpetersäure geht es in Hipparaffin oder Methylendibenzamid über (§. 300):

$$2 \begin{array}{l} CH_2.NH(CO.C_6H_5) \\ | \\ CO_2H \end{array} + 4O = CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2 + 3CO_2 + 2H_2O.$$

Die Substitutionsproducte der Hippursäure werden bei den entsprechenden Derivaten der Benzoësäure beschrieben.

(305) Hippurate. Die Hippursäure zersetzt Carbonate und löst Zink unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Ihre Salze sind meistens in Wasser löslich und krystallisiren gut; sie sind besonders von Schwarz untersucht worden [3]).

Kaliumhippurat, $C_9H_8KNO_3 + H_2O$, bildet darmartig gewundene, aus mikroskopischen, schief rhombischen Prismen bestehende Rinden; beim Erhitzen giebt es einen dem von *Satureja hortensis* vergleichbaren Geruch aus. Es verbindet sich mit Hippursäure zu dem sauren Salze $C_9H_8KNO_3 + C_9H_9NO_3 + H_2O$, welches in atlasglänzenden, quadratischen Tafeln krystallisirt.

Natriumhippurat, $4C_9H_8NaNO_3 + H_2O$, ist eine in Wasser und heissem Weingeist leicht lösliche, krystallinische Masse.

Saures Ammoniumhippurat, $C_9H_8(NH_4)NO_3 + C_9H_9NO_3 + H_2O$, krystallisirt in kleinen, quadratischen Prismen; das normale Salz konnte nicht erhalten werden.

Calciumhippurat, $(C_9H_8NO_3)_2Ca + 3H_2O$, bildet rhombische Prismen [4]), die in achtzehn Theilen kalten und sechs Theilen kochenden Wassers löslich sind (Liebig).

Strontiumhippurat, $(C_9H_8NO_3)_2Sr + 5H_2O$, krystallisirt in Büscheln von breiten Blättern, die aus vierseitigen Prismen bestehen, in kaltem Wasser und Weingeist ziemlich schwer, in heissem aber leicht löslich sind.

Baryumhippurat, $(C_9H_8NO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in zu Krusten vereinigten, quadratischen Prismen. Als Schwarz ein Gemisch von Hippursäure und Benzoësäure mittelst ihrer Baryumsalze trennen wollte, erhielt er erst Baryumbenzoat, dann Baryumhippurat und aus

[1]) Kraut, Jahresber. 1863, 348; Conrad, loc. cit. [2]) Gössmann, Ann. Chem. Pharm. **100**, 69. [3]) Ann. Chem. Pharm. **54**, 33. [4]) Schabus, Jahresber. Chem. 1850, 411.

der Mutterlauge das Doppelsalz $C_7H_5O_2 . Ba . C_9H_8NO_3 + 5H_2O$ in eigenthümlichen, matten Warzen [1]).

Magnesiumhippurat, $(C_9H_8NO_3)_2Mg + 5H_2O$, bildet zu Warzen gruppirte Krystalle.

Zinkhippurat, $(C_9H_8NO_3)_2Zn + 5H_2O$, krystallisirt in Blättchen, welche sich im wasserfreien Zustande in 53·2 Theilen Wasser von 17·5⁰ und in 4 Theilen von 100⁰ lösen [2]).

Bleihippurat, $(C_9H_8NO_3)_2Pb + 2H_2O$, ist ein käsiger Niederschlag, der aus viel heissem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, welche sich oft plötzlich unter Aufnahme von einem Molecül Wasser in glänzende, vierseitige Täfelchen verwandeln.

Kupferhippurat, $(C_9H_8NO_3)_2Cu + 3H_2O$, ist wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Weingeist löslich und krystallisirt in kleinen blauen, schiefrhombischen Prismen.

Silberhippurat, $2C_9H_8AgNO_3 + H_2O$, ist ein käsiger Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in rispenartig vereinigten, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Setzt man Eisenchlorid zu der Lösung eines normalen Hippurats, so erhält man einen isabellfarbigen Niederschlag von Ferrihippurat, der um so basischer ist, je verdünnter die Lösung ist, wie Putz fand, der diese Verbindung zur Darstellung von Hippursäure aus Harn benutzte (§. 304). Dieselbe ist in reinem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Gegenwart von freier Hippursäure, überschüssigem Eisenchlorid und auch in Weingeist. Wreden hat vorgeschlagen, diese Reaction zur Bestimmung von Hippursäure im Harn zu benutzen. Henneberg, Stohmann und Rautenberg fanden, dass man am besten dazu eine Lösung von Eisennitrat benutzt, deren Titer mit reiner Hippursäure festgestellt wird. Der Harn wird mit Salpetersäure angesäuert, zum Kochen erhitzt, um Kohlendioxid zu entfernen und mit Calciumcarbonat neutralisirt, worauf man einen Ueberschuss von Bleinitrat zusetzt, mit Wasser zu einem bestimmten Volum verdünnt und filtrirt. Zu einem aliquoten Raumtheile des Filtrats setzt man nun die Eisenlösung unter Erwärmen zu; der Niederschlag setzt sich rasch ab; wenn die Bildung desselben sich verlangsamt, bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der klaren Flüssigkeit auf einen Teller und lässt einen Tropfen Kaliumferrocyanidlösung zufliessen, wobei ein Streifen von weissem Bleiferrocyanid entsteht, auf dem sich die beginnende Bläuung scharf abzeichnet [3]).

Methylhippurat, $C_9H_8(CH_3)NO_3$, erhält man durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine heisse Lösung von Hippursäure in Methylalkohol [4]). Es ist schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol löslich, krystallisirt in langen, weissen Prismen, welche bei 80·5⁰

[1]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 192. [2]) Löwe, Jahresber. 1855, 536. [3]) Ann. Chem. Pharm. **124**, 182. [4]) Jaquemin und Schlagdenhauffen, Compt. rend. **45**, 1011; Conrad, Journ. prakt. Chem. [2] **15**, 247.

schmelzen und sich bei 250° unter Entwickelung von Ammoniak und Benzonitril zersetzen.

Aethylhippurat, $C_9H_8(C_2H_5)NO_3$, bildet sich wie der Methylester [1]) und auch, wenn man eine warme, gesättigte, alkoholische Lösung von Hippursäure Monate lang an einem warmen Orte stehen lässt [2]).

Man erhält es auch leicht, wenn man Aethylamidacetat mit Benzoësäureanhydrid auf 100° erhitzt [3]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 60·5° schmelzen, geruchlos sind, scharf wie Terpentinöl schmecken und sich beim Erhitzen zersetzen. Destillirt man es mit Wasserdampf, so zerfällt es in Alkohol und die Säure.

Ausser diesen sind noch folgende Ester dargestellt worden [4]):

			Schmelzpunkt
Butylhippurat,	$C_9H_8(C_4H_9)NO_3$,	Prismen	40°—41°
Isobutylhippurat,	$C_9H_8(C_4H_9)NO_3$,	kleine, rhomb. Prismen	45°—46°
Amylhippurat,	$C_9H_8(C_5H_{11})NO_3$,	kleine Nadeln . . .	27°—28°

Wird Hippursäure mit Phosphorpentachlorid destillirt, so entwickelt sich Salzsäure, und es gehen zuerst Phosphoroxychlorid und Benzoylchlorid und dann die Verbindung C_9H_6ClNO über, welche aus Aether in flachen, vierseitigen, monoklinen Prismen krystallisirt, die bei 40° bis 50° schmelzen. Sie siedet bei 220°, wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Benzoësäure und Ammoniak [5]). Die Bildung dieses Körpers erklärt sich aus folgenden Gleichungen:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2PCl_5 = \begin{array}{l} CH_2.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CCl_3 \end{array} + 2POCl_3 + HCl.$$

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CCl_3 \end{array} = \left.\begin{array}{l} CH \\ \| \\ CCl \end{array}\right\rangle N.CO.C_6H_5 + 2HCl.$$

Hippuramid, $(C_6H_5.CO)NH.C_2H_2O.NH_2$, entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den Aethylester; es scheidet sich aus heissem Wasser in kurzen, dicken Krystallen ab, welche bei 183° schmelzen (Jaquemin und Schlagdenhauffen; Conrad).

Hippuramidoessigsäure, $C_{11}H_{12}N_2O_4$, entsteht neben Hippursäure bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Silberamidacetat und bildet sich wohl aus der zuerst entstandenen Hippursäure:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.OH \end{array} + NH_2.CH_2.CO.OH = \begin{array}{l} CH_2.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.NH.CH_2.CO.OH \end{array} + H_2O.$$

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **31**, 148; Conrad. [2]) Liebig, ibid. **65**, 351. [3]) Curtius, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1662. [4]) Campani u. Bizzarri, Bull. soc. chim. **35**, 427; Campani, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1247. [5]) Schwanert, Ann. Chem. Pharm. **112**, 59.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Täfelchen oder Nadeln, welche bei 206·5° schmelzen. Kocht man sie mit Salzsäure, so zerfällt sie in Amidoessigsäure und Benzoësäure; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren dagegen bilden sich Hippursäure und Amidoessigsäure. Ihre Salze krystallisiren gut; der Aethylester, welcher bei 117° schmilzt, giebt mit Ammoniak das bei 202° schmelzende Hippurglycollamid, welches in grossen durchsichtigen Blättern krystallisirt.

Bei der obigen Reaction entsteht auch noch die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, welche aus heissem Wasser in mikroskospischen Nädelchen krystallisirt, die bei 240° schmelzen und von heisser Salzsäure in Amidoessigsäure, Benzoësäure und eine nicht krystallisirbare, stickstoffhaltige Verbindung zerlegt wird [1]).

Hydrobenzursäure, $C_{18}H_{24}N_2O_6$, erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine concentrirte Lösung von Hippursäure in Natronlauge; sie ist eine terpentinähnliche Masse, welche nach Monaten krystallinisch wird. Behandelt man sie anhaltend mit Natriumamalgam und Wasser, so zerfällt sie in Hydrobenzylursäure, $C_{16}H_{21}NO_4$, und Amidoessigsäure. Erstere ist eine ölige, allmälig erstarrende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Alkalien in Hydrobenzoësäure (§. 291), Benzylalkohol und Amidoessigsäure zerfällt. Ihre alkalische Lösung oxydirt sich an der Luft unter Bildung von Hydroxybenzylursäure, $C_{16}H_{21}NO_5$, welche eine krystallinische Masse ist, die bei 60° bis 70° schmilzt [2]).

(306) Ornithursäure, $C_{19}H_{20}N_2O_4$. Shepard fand, dass Benzoësäure im Organismus der Vögel nicht in Hippursäure verwandelt wird, sondern in eine andere stickstoffhaltige Verbindung, welche Jaffé näher untersuchte und Ornithursäure nannte [3]). Er gewann sie aus den Excrementen von mit Benzoësäure gefütterten Hühnern; sie ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr kleinen Nadeln, welche bei 182° schmelzen. Ihre Lösung röthet Lackmus; charakterisch sind folgende Salze:

Calciumornithurat, $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$, erhält man auf Zusatz des Ammoniumsalzes zu Calciumchloridlösung und Erhitzen als krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser sehr wenig löslich ist.

Baryumornithurat, $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ba$, ist in Wasser und Alkohol äusserst löslich und wird aus der weingeistigen Lösung in undeutlich krystallinischen Flocken gefällt, die trocken ein schneeweisses Pulver bilden.

Kocht man die Säure mit Salzsäure, so zerfällt sie zunächst in Benzoësäure und Benzoylornithin, $C_{12}H_{16}N_2O_3$, welches in Alkohol fast unlöslich ist und aus Wasser in äusserst zerbrechlichen Nadeln krystallisirt, die bei 225° bis 230° schmelzen. Mit Mineralsäuren bildet es leicht lösliche Salze.

[1]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 26, 145. [2]) Otto, Ann. Chem. Pharm. 134, 303. [3]) Jaffé, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1925; 11, 406.

Kocht man es länger mit Salzsäure, so spaltet es sich in Benzoësäure und Ornithin, $C_5H_{12}N_2O_2$, das sehr zerfliesslich ist, stark alkalisch reagirt und etwas ätzend schmeckt. Mit Säuren bildet es Salze, welche gut krystallisiren.

Das Ornithin hat die Zusammensetzung einer Diamidovaleriansäure, und die Constitution dieser Verbindungen kann daher durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

Ornithin	Benzoylornithin	Ornithursäure
NH_2	NH_2	$NH.CO.C_6H_5$
/	\|	\|
$C_4H_7.CO_2H$	$C_4H_7.CO_2H$	$C_4H_7.CO_2H$
\|	\|	\|
NH_2	$NH.CO.C_6H_5$	$NH.CO.C_6H_5$.

Dem freien Ornithin, welches alkalisch reagirt, kommt natürlich folgende Formel zu:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C_4H_7.CO \\ |\quad\quad | \\ NH_3\ .\ O \end{array}$$

Benzenylverbindungen.

(307) Dieselben schliessen sich enge an die Benzoylverbindungen an. Phosphorchlorid führt Benzoësäure, $C_6H_5.CO.OH$, zunächst in Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$, über, was durch weitere Einwirkung in Benzenylchlorid, $C_6H_5.CCl_3$, verwandelt wird. Letzteres entsteht auch durch anhaltendes Einleiten von Chlor in siedendes Toluol; durch Erhitzen mit Aetzkali geht es wieder in Benzoësäure über, welche demnach zu ihm in derselben Beziehung steht, wie Ameisensäure zu Chloroform. Die Einwirkung des Kalis findet wohl so statt, dass zunächst Benzenylalkohol oder Orthobenzoësäure entsteht:

$$C_6H_5.CCl_3 + 3KOH = C_6H_5.C(OH)_3 + 3KCl.$$

Dieselbe ist aber ebenso wenig beständig wie die Orthoameisensäure; sie zerfällt sofort in Wasser und Benzoësäure; man kennt aber Ester, wie Aethylorthobenzoat, $C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$, welches durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzenyltrichlorid entsteht.

Man kann demnach auch die Benzoësäure als eine Benzenylverbindung auffassen, wie dieses schon Berzelius that (Bd. III, S. 8).

Zu den Benzenylverbindungen gehören ferner eine Anzahl von Verbindungen, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylchlorid entstehen. Die einfachste derselben ist die Benzhydroxamsäure:

$$C_6H_5.C\begin{array}{l}\nearrow\!\!\!\!\nearrow N.OH \\ \searrow OH.\end{array}$$

Auch das Benzonitril, $C_6H_5.CN$, gehört hierher und dessen Verbindungen mit Alkoholen, wie der Benzimidoäthyläther:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5.\end{matrix}$$

Ammoniak verwandelt ihn in Benzenylamidin oder Benzimidamid:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2.\end{matrix}$$

Benzenylamidine, welche das Radical Phenyl u. s. w. enthalten, bilden sich beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsauren Amidobasen; aus Anilin erhält man Phenylbenzenylamidin:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown N(C_6H_5)H.\end{matrix}$$

Eine andere Reihe von Amidinen (§. 128) besteht aus den Anhydrobasen, welche durch Abspaltung von Wasser aus Orthoamidoverbindungen entstehen; Benzoylorthodiamidobenzol liefert so Phenylenbenzenylamidin:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C.C_6H_5.$$

Benzenyltrichlorid oder Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$. Liebig und Wöhler fanden bei ihren Untersuchungen über das Radical der Benzoësäure, dass Benzoylchlorid durch Phosphorpentachlorid in einen sehr heftig riechenden, ölartigen Körper verwandelt wird, welchen sie nicht weiter untersuchten [1]). Dieses geschah von Schischkow und Rösing [2]) und besonders von Limpricht [3]), welcher fand, dass er auch entsteht, wenn man Benzidendichlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, mit Chlor behandelt, und ihn Benzoësäuretrichlorid nannte.

Am einfachsten gewinnt man das Benzenyltrichlorid, welches auch als Phenylchloroform bezeichnet wurde, wenn man Chlor in siedendes Toluol leitet, bis das Product nicht mehr an Gewicht zunimmt [4]). Man wäscht dann mit Sodalösung, trocknet über geglühter Potasche und rectificirt. Es wird im Grossen gewonnen und durch Destillation im Vacuum gereinigt; man benutzt es in der Farbenindustrie.

Benzenyltrichlorid ist eine stark lichtbrechende, eigenthümlich stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 213° bis 214° siedet und bei 14° das specifische Gewicht 1·380 hat. Erhitzt man es mit Wasser auf

[1]) Ann. Chem. Pharm. **3**, 265. [2]) Jahresber. Chem. 1858, 279. [3]) Ann. Chem. Pharm. **134**, 55; **135**, 80; **139**, 323. [4]) Beilstein und Kuhlberg, ibid. **146**, 330.

150°, so verwandelt es sich in Benzoësäure, während beim Erwärmen mit Schwefelsäure, welche 4·6 Proc. Wasser enthält, es in Benzoësäureanhydrid übergeht (§. 295). Mit rauchender Salpetersäure bildet es sofort Metanitrobenzoësäure (Beilstein und Kuhlberg).

Benzenyltribromid, $C_6H_5.CBr_3$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol, und ist eine farblose Flüssigkeit, welche die Augen und Schleimhäute äusserst heftig angreift. Es kann nicht destillirt werden, da es sich oberhalb 150° zersetzt; beim Erhitzen mit Wasser geht es leicht in Benzoësäure über; von kochendem Alkohol wird es aber nur sehr langsam angegriffen [1]).

Benzenyläthyläther, $C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$. Diese Verbindung, welche auch Aethylorthobenzoat genannt wird, erhielt Limpricht, als er das Chlorid mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol auf 100° erhitzte. Er ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche wie Aethylbenzoat riecht und bei 220° bis 225° siedet.

Benzenyltriacetat, $C_6H_5C(OC_2H_3O)_3$, entsteht durch Einwirkung von Silberacetat auf das Chlorid und ist eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid zerfällt. Lässt man sie an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich weisse Nadeln aus, welche bei etwa 70° schmelzen und die Zusammensetzung des Essigbenzoësäureanhydrids haben (Limpricht).

Monochlorbenzenyltrichlorid, $C_6H_4Cl.CCl_3$. Die Orthoverbindung ist durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure, $C_6H_4(OH)CO_2H$, erhalten worden; sie ist krystallinisch, schmilzt bei 30° und siedet bei 260° [2]). Die Metaverbindung hat man in ähnlicher Weise aus Metasulfobenzoësäure, $C_6H_4(SO_3H)CO_2H$, dargestellt; sie siedet bei 235° [3]), und die Paraverbindung bildet sich beim Chloriren von Benzenyltrichlorid in Gegenwart von Jod; sie siedet bei 245° und giebt mit Wasser auf 200° erhitzt Parachlorbenzoësäure (Beilstein und Kuhlberg).

Dichlorbenzenyltrichlorid, $C_6H_3Cl_2.CCl_3$, hat man durch Einwirkung von Chlor auf ein siedendes Gemisch der beim Chloriren von Toluol entstehenden Dichlortoluole erhalten. Das Product siedet bei 273° bis 280° und giebt beim Erhitzen mit Wasser drei Dichlorbenzoësäuren [4]).

Trichlorbenzenyltrichlorid, $C_6H_2Cl_3.CCl_3$, entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Trichlortoluol; es krystallisirt aus Weingeist in sehr feinen Nadeln, schmilzt bei 82° und siedet bei 307° bis 308°.

[1]) Ince, Abst. Proc. chem. Soc. 1885 bis 1886, 131. [2]) Kolbe u. Lautemann, Ann. Chem. Pharm. **115**, 195. [3]) Carius u. Kämmerer, ibid. **138**, 58. [4]) Schultz, ibid. **187**, 260; Aronheim u. Dietrich, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1401.

Tetrachlorbenzenyltrichlorid, $C_6HCl_4.CCl_3$, bildet feine, kurze Nadeln, schmilzt bei 104° und siedet bei 316° [1]).

Benzonitril und Derivate.

(308) Benzonitril, $C_6H_5.CN$, wurde schon von Liebig und Wöhler durch Erhitzen von Benzamid mit Baryt erhalten, aber nicht weiter untersucht. Erst viel später wurde erkannt, dass dieser Körper [2]) identisch mit Benzonitril ist, welches Fehling entdeckte, der es durch trockene Destillation von Ammoniumbenzoat gewann [3]). Es entsteht daraus, wie auch aus Benzamid, $C_6H_5.CO.NH_2$, durch Abspaltung von Wasser, und wird leicht erhalten, wenn man das Amid mit Phosphorpentoxid [4]), Phosphorpentachlorid [5]), Phosphorpentasulfid [6]), Benzoylchlorid [7]), Kaliumbenzoat [8]) oder Aetzkalk [9]) destillirt.

Von vielen anderen Bildungsweisen mögen, ausser schon früher erwähnten (§. 22), noch folgende aufgeführt werden.

Man erhält es leicht, wenn man zwei Molecüle Benzoësäure mit einem Molecüle Kaliumthiocyanat destillirt:

$$C_6H_5.CO_2H + HSCN = C_6H_5.CN + CO_2 + H_2S.$$

Hierbei wird die Hälfte der Benzoësäure in das Kaliumsalz verwandelt, aus dem man sie leicht wiedergewinnen kann [10]).

Statt des Kaliumsalzes kann man auch Bleithiocyanat anwenden [11]):

$$2\,C_6H_5.CO_2H + Pb(SCN)_2 = 2\,C_6H_5.CN + PbS + H_2S + 2\,CO_2.$$

Synthetisch erhält man Benzonitril durch Destillation von Natriumbenzolsulfonat mit Kaliumcyanid [12]), sowie durch Erhitzen von Jodbenzol mit Silbercyanid auf 350° [13]) und durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid [14]). Aus Anilin gewinnt man es sehr einfach, indem man es in Diazobenzolchlorid verwandelt und dieses mit einer Lösung von Cuprokaliumcyanid erwärmt [15]). Man erhält es leicht rein, indem man Benzamid mit Phosphorpentoxid destillirt und das Product über letzteres rectificirt. Eine gute Ausbeute giebt auch das Verfahren von Letts; man erhitzt das Gemisch von Benzoësäure und Kaliumthiocyanat am Rückflusskühler, bis sich eine feste, weisse

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **150**, 286. [2]) Wöhler, ibid. **192**, 362. [3]) Ibid. **49**, 91. [4]) Hofmann u. Buckton, ibid. **100**, 155. [5]) Gerhardt, Chim. Org. **4**, 762; Henke, Ann. Chem. Pharm. **106**, 276. [6]) Henry, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 307. [7]) Sokolow, Gerhardt's Org. Chim. **1**, 386. [8]) Kekulé, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 113. [9]) Anschütz u. Schulz, Ann. Chem. Pharm. **196**, 48. [10]) Letts, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 673. [11]) Krüss, ibid. **17**, 1766. [12]) Merz, Zeitschr. Chem. 1868, 33; Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 710. [13]) Merz und Weith, ibid. **10**, 746. [14]) Friedel und Crafts, Bull. soc. chim. **29**, 2. [15]) Sandmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2653.

Masse gebildet hat, worauf man abdestillirt, dem Destillat durch Ammoniak freie Benzoësäure entzieht und das Benzonitril dann mit Wasser überdestillirt; er erhielt so 80 Proc. der theoretischen Ausbeute. Durch Destillation von 500 g Natriumbenzolsulfonat mit 330 g Kaliumcyanid erhielt Merz in einem Falle 130 und in einem anderen 140 g rohes Nitril von 80 Proc., während Henry mit seinem Verfahren die Hälfte der theoretischen Menge erzielte.

Benzonitril ist eine bewegliche Flüssigkeit, welche dem Bittermandelöl ähnlich riecht, bei 0° das specifische Gewicht 1·023 hat, bei 191° siedet und in einem Gemische von Aether und festem Kohlendioxid zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche bei —17° schmilzt[1]). Es ist mit Alkohol und Aether mischbar und löst sich in etwa 100 Theilen Wasser (Fehling). Beim Kochen mit Aetzkali geht es in Benzoësäure über; durch Zink und Salzsäure wird es in weingeistiger Lösung in Benzylamin verwandelt (Mendius) und rauchende Schwefelsäure polymerisirt es in der Kälte zu Kyanphenin (§. 309); beim Erhitzen aber entstehen Metasulfobenzoësäure und Benzoldisulfonsäure (Hofmann und Buckton). Mischt man es mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure, so entsteht Dibenzimidoxid, $C_{14}H_{12}N_2O$, welches in glasglänzenden, derben Prismen krystallisirt und basische Eigenschaften hat[2]). Erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure, so entsteht Dibenzamid[3]). Beide Körper erhält man auch, wenn man gut gekühlte rauchende Schwefelsäure in Benzonitril eintropft und nach längerem Stehen Wasser zusetzt[4]).

Ihre Bildung wird durch folgende Gleichungen erklärt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CN \\ C_6H_5.CN \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.C{=}NH \end{matrix}\!\!>\!NH.$$

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.C{=}NH \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3.$$

Schüttelt man Benzonitril mit etwas Kalilauge und Wasserstoffdioxid bei gelinder Wärme, so geht es rasch in Benzamid über, und reiner Sauerstoff entweicht[5]):

$$C_6H_5.CN + 2H_2O_2 = C_6H_5.CO.NH_2 + H_2O + O_2.$$

Wird Benzonitril innerlich gegeben, so erscheint es im Harne in der Form von Oxybenzonitrilschwefelsäuren, $C_6H_4(O.SO_3H)CN$, welche leicht in Schwefelsäure und die Nitrile der Salicylsäure und der Paroxybenzoësäure zerfallen; die Metaverbindung wird nicht gebildet[6]).

Benzonitril bildet mit Bromwasserstoff die krystallinische Verbin-

[1]) Hofmann, Jahresber. 1862, 335. [2]) Klein u. Pinner, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 764. [3]) Pinner, ibid. **17**, 2006. [4]) Gumpert, Journ. prakt. Chem. [2] **30**, 87; Pinner, ibid. **30**, 125. [5]) Radziszewski, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**. 355. [6]) Baumann, ibid. **17**, Ref. 256.

dung $C_6H_5.CN + 2HBr$, welche von Wasser in Benzamid verwandelt wird[1]):

$$C_6H_5.CBr_2.NH_2 + H_2O = C_6H_5.CO.NH_2 + 2HBr.$$

Nach Henry bildet es eine ähnliche Verbindung mit Jodwasserstoff[2]), aber nicht mit Salzsäure; leitet man jedoch dieses Gas in eine ätherische Lösung von Platinchlorid und Benzonitril, so scheiden sich lange Nadeln aus, welche an trockener Luft wieder in diese drei Körper zerfallen[3]).

Erhitzt man Benzonitril mit Brom, so entsteht das Monobromid, $(C_7H_5NBr)_2$, das aus Aether in kleinen Nadeln krystallisirt, die beim Erhitzen zum Theil sublimiren und zum Theil in Brom, Benzonitril und Kyanphenin zerfallen, während mit Kalk erhitzt nur bei letzteren Verbindungen etwas Kohlendioxid und Ammoniak entstehen. Ausserdem scheint noch ein Dibromid zu existiren, welches aber sehr unbeständig ist[4]).

Mit Metallchloriden entstehen folgende starre Verbindungen, $C_7H_5N, AuCl_3$, $(C_7H_5N)_2PtCl_4$, $(C_7H_5N)_2SnCl_4$ und $(C_7H_5N)_2TiCl_4$, von denen letztere helle, sublimirbare Krystalle bildet[5]).

(309) Kyanphenin, $C_{21}H_{15}N_3$. Diese dem Kyanäthin (Bd. III, §. 368) entsprechende Verbindung erhielt Cloëz durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Kaliumcyanat[6]), und Engler stellte es, wie soeben erwähnt, aus Benzonitrilbromid dar. Hofmann fand, dass es sich bildet, wenn man Benzonitril mit Natrium erhitzt[7]), und Klein und Pinner, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure behandelt[8]). Es entsteht auch nach Henry in ziemlicher Menge, neben Benzonitril, bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzamid und, neben einer öligen Base, $C_{16}H_{18}N_2$, deren Hydrochlorat, $C_{16}H_{19}N_2Cl$, in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, wenn man Benzonitril mit Zinkäthyl erhitzt[9]).

Kyanphenin ist ein harter, krystallinischer Körper, welcher bei 231° schmilzt, in Nadeln sublimirt und über 350° siedet. Es ist nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, leichter in Schwefelkohlenstoff und Aethyljodid löslich. Von wässeriger oder weingeistiger Kalilauge wird es beim Erhitzen nicht angegriffen; erhitzt man es mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 220°[10]) oder mit concentrirter Salzsäure auf 250°, so wird es in Benzoësäure verwandelt (Frankland und Evans).

1) Engler, Ann. Chem. Pharm. 149, 307. 2) Bull. soc. chim. 7, 85. 3) Klein u. Pinner, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1891. 4) Engler, Ann. Chem. Pharm. 133, 144. 5) Henke, ibid. 106, 284. 6) Ibid. 115, 27. 7) Ber. deutsch. chem. Ges. 1, 198. 8) Ibid. 11, 764; Pinner, Journ. prakt. Chem. [2] 30, 125. 9) Frankland und Evans, Journ. Chem. Soc. 1880 1, 563. 10) Engler, Ann. Chem. Pharm. 149, 310.

Benzimidoäther.

(310) Benzimidoäther nennt man Verbindungen, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Benzonitril mit einem Alkohol entstehen. Von diesen ist der Isobutyläther näher beschrieben [1]). Der Bildung desselben geht die einer Verbindung voran, welche grosse, glänzende Krystalle bildet, die an feuchter Luft rauchen und in Salzsäure, Salmiak und Isobutylbenzoat zerfallen:

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_3Cl\\OC_4H_9\\Cl\end{cases} + H_2O = HCl + NH_4Cl + C_6H_5.CO.OC_4H_9.$$

Wird aber die durch Waschen mit Aether von überschüssigem Benzonitril und Isobutylalkohol befreite Verbindung über Aetznatron stehen lassen, so entweicht ein Molecül Chlorwasserstoff und salzsaurer Benzimidoisobutyläther, $C_6H_5(NH_2Cl)OC_4H_9$, bleibt zurück; derselbe zerfällt beim Erhitzen in Benzamid und Isobutylchlorid:

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_2Cl\\OC_4H_9\end{cases} = C_6H_5.CO.NH_2 + C_4H_9Cl.$$

Durch eine Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol wird er zersetzt, unter Bildung des freien Isobutyläthers, Salmiak und salzsaurem Benzenylamidin.

Benzimidoisobutyläther, $C_6H_5.C(NH)OC_4H_9$, ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation zum Theil zersetzt; mit Salzsäure verbindet er sich leicht wieder; kalte concentrirte Schwefelsäure führt das Chlorid in das saure Sulfat, $C_6H_5C(OC_4H_9)NH_2.SO_4H$, über, welches in langen, biegsamen Nadeln krystallisirt.

Benzimidoessigester, $C_6H_5.C(NH)OC_2H_3O$, entsteht beim Kochen des Isobutyläthers mit Essigsäureanhydrid; er ist unlöslich in Wasser und Säuren, löslich in Weingeist und krystallisirt in Nadeln, welche bei 116° schmelzen.

Benzimidoäthyläther, $C_6H_5.C(NH)OC_2H_5$. Die salzsaure Verbindung desselben bildet grosse, stark glänzende, durchsichtige Prismen, welche bei 118° bis 120° sich unter Bildung von Benzamid zersetzen. Sonst verhält sich die Verbindung wie der salzsaure Benzimidoisobutyläther [2]).

Benzimidothioäthyläther, $C_6H_5.C(NH)SC_2H_5$. Die Salzsäure-

[1]) Pinner u. Klein, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1889; **11**, 4. [2]) Pinner, ibid. **16**, 1654.

verbindung desselben entsteht, wenn man Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Aethylmercaptan und Benzonitril leitet:

$$C_6H_5.CN + HS.C_2H_5 + HCl = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2Cl \\ \diagdown SC_2H_5\end{matrix}.$$

Sie krystallisirt in dicken Prismen, welche bei 188° schmelzen und leicht in Wasser und Weingeist löslich sind.

Die Jodwasserstoffverbindung erhält man durch Erhitzen von Thiobenzamid mit Aethyljodid auf 100°:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown S\end{matrix} + JC_2H_5 = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2J \\ \diagdown SC_2H_5\end{matrix}.$$

Sie bildet lange, monosymmetrische Prismen, welche bei 142° schmelzen. Alkalien scheiden aus diesen Salzen den Aether ab, welcher eine stark riechende, ölige, in Wasser lösliche Flüssigkeit ist, die leicht in Benzonitril und in Mercaptan zerfällt [1]).

Benzimidothiobenzyläther, $C_6H_5C(NH)S.CH_2.C_6H_5$. Das chlorwasserstoffsaure Salz erhält man durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Thiobenzamid, oder die von Salzsäure auf ein Gemisch von Benzylhydrosulfid und Benzonitril. Es ist in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in weissen Tafeln, welche bei 181° schmelzen. Die freie Base ist sehr unbeständig (Bernthsen).

Benzenylamidine.

(311) Benzenylamidin oder Benzimidoamid, $C_6H_5.C(NH)NH_2$, entsteht, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf salzsauren Benzimidoisobutyläther:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2Cl \\ \diagdown OC_4H_9\end{matrix} + NH_3 = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2Cl \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HO.C_4H_9.$$

Zugleich bildet sich freier Benzimidoisobutyläther, aber um so weniger, je höher die Temperatur bei der Reaction steigt [2]). Lässt man das Product unter der Luftpumpe verdunsten, wäscht den Rückstand mit Aether, und krystallisirt ihn aus Weingeist um, so erhält man salzsaures Benzenylamidin in flachen Nadeln, welche nicht von Ammoniak, aber von Natronlauge zersetzt werden; durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen erhält man die freie Base als krystallinische Masse, welche wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich ist, laugenhaft schmeckt und alkalisch reagirt. Beim Aufbewahren verändert es sich unter Ab-

[1]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **197**, 348. [2]) Pinner u. Klein, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1889.

gabe von Ammoniak, welches auch beim Erhitzen entweicht, wobei sich Benzonitril und Kyanphenin bilden.

Erwärmt man es mit Aethyljodid auf 100⁰, zersetzt das Product mit Natronlauge und zieht dann mit Aether aus, so bleibt beim Verdunsten Aethylbenzenylamidin, $C_6H_5C(NC_2H_5)NH_2$, als eine stark alkalische, dicke, ölige Flüssigkeit zurück.

Dibenzenyltriamin, $C_{14}H_{13}N_3$, bildet sich, neben Acetamid, beim Kochen von Benzenylamidin mit Essigsäureanhydrid:

$$2\,C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}NH\\NH_2\end{array}\right. \;=\; \begin{array}{l}C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}NH\\ \\ \end{array}\right.\\ C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}\\ \\NH\end{array}\right.\end{array}\!\!\!\!\!\!>NH \;+\; NH_3.$$

Es krystallisirt in langen, flachen Nadeln, welche bei 108⁰ bis 109⁰ schmelzen und sich selbst bei 240⁰ nicht zersetzen [1]).

Phenylbenzenylamidin, $C_6H_5.C(NH)N(C_6H_5)H$, entsteht, neben Diphenylbenzenylamidin, wenn man Benzonitril mit salzsaurem Anilin auf 220⁰ bis 240⁰ erhitzt:

$$C_6H_5.CN + N(C_6H_5)H_2 = C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}NH\\N(C_6H_5)H.\end{array}\right.$$

Das Product wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung mit Ammoniak gefällt; die so erhaltene freie Base ist sehr leicht in Weingeist löslich und krystallisirt undeutlich in kleinen, zu Krusten oder Warzen vereinigten Blättchen, welche bei 111⁰ bis 112⁰ schmelzen und beim stärkeren Erhitzen zum Theil in Nädelchen sublimiren und zum Theil in Anilin und Benzonitril zerfallen. Das salzsaure Phenylbenzenylamidin ist ein mit Alkohol und Wasser in jedem Verhältnisse mischbarer Syrup [2]). In alkoholischer Lösung wird es durch Natriumamalgam in Benzidenphenyldiamin, $C_6H_5.CH(NH_2)N(C_6H_5)H$, verwandelt [3]).

Erhitzt man Phenylbenzenylamidin mit Schwefelkohlenstoff, so bildet sich sein Thiocyanat neben Thiobenzanilid; hierbei entsteht wohl zunächst folgende Verbindung, welche dann bei höherer Temperatur zerfällt [4]):

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}NH\diagdown\\ —S—CS\\ N(C_6H_5)H\end{array}\right. = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)H + NCSH.$$

Symmetrisches Diphenylbenzenylamidin, $C_6H_5.C(NC_6H_5)N(C_6H_5)H$. Diese schon erwähnte Verbindung wurde zuerst von Gerhardt erhalten, indem er Benzanilid mit Phosphorpentachlorid er-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 4. [2]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 348. [3]) Bernthsen und Szymanski, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 917. [4]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **192**, 31.

wärmte und das Product mit Anilin erhitzte[1]). Hierbei entsteht zunächst die Verbindung $C_6H_5.CCl_2.N(C_6H_5)H$, die aber unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Benzanilidimidochlorid übergeht, welches dann auf Anilin in folgender Weise einwirkt:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NC_6H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix} + N(C_6H_5)H_2 = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NC_6H_5\\ \diagdown N(C_6H_5)H\end{matrix} + HCl.$$

Benzanilidimidochlorid krystallisirt aus Petroleumäther in grossen, durchsichtigen, stark glänzenden Blättern, schmilzt bei 39° bis 40° und siedet ohne Zersetzung gegen 310°; Wasser zersetzt es rasch unter Rückbildung von Benzanilid[2]).

Diphenylbenzenylamidin entsteht auch durch Einwirkung von Anilin auf Benzenyltrichlorid[3]) und wenn man Benzanilid mit salzsaurem Anilin und Phosphortrichlorid erhitzt[4]). Es ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 144° schmelzen (Wallach und Hoffmann). Erhitzt man es mit Salzsäure auf 150°, so zerfällt es in Benzoësäure und Anilin, und beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff entstehen Thiobenzanilid und Phenylsenföl (Bernthsen). Sein chlorwasserstoffsaures Salz, $C_{19}H_{16}N_2.ClH$, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln.

Asymmetrisches Diphenylbenzenylamidin, $C_6H_5C(NH)N(C_6H_5)_2$, entsteht, wenn man Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 180° bis 190° erhitzt. Es ist ungemein löslich in Weingeist und ziemlich leicht in Aether, aus welchem es in gelblichen, dünnen, rhombischen Tafeln krystallisirt, welche bei 112° schmelzen und alkalisch reagiren. Beim Kochen zerfällt es in Diphenylamin und Benzonitril; erhitzt man es mit Schwefelkohlenstoff auf 130° bis 140°, so entsteht sein thiocyansaures Salz, neben Diphenylthiobenzanilid, $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$. Sein chlorwasserstoffsaures Salz krystallisirt in Nadeln oder monoklinen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind (Bernthsen).

Diphenylparamidobenzenylamidin oder Carbotriphenyltriamin, $C_{19}H_{17}N_3$, wurde zuerst von Hofmann durch Erhitzen von Anilin mit Tetrachlormethan erhalten[5]); leichter bildet es sich aus Tetrabrommethan[6]). Weith gewann es, indem er Paranitrobenzoësäure mit Anilin und Phosphortrichlorid erhitzte und das so gebildete Diphenylparanitrobenzenylamidin mit Zinn und Salzsäure reducirte[7]), während Michler und Walder es durch Einwirkung von Anilin auf Trimethylsulfonchlorid, $CCl_3.SO_2Cl$, erhielten[8]). Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und krystallisirt in länglichen Tafeln, welche

[1]) Ann. Chem. Pharm. **108**, 217. [2]) Wallach und Hoffmann, ibid. **184**, 79. [3]) Limpricht, ibid. **135**, 82; Döbner, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 233. [4]) Hofmann, Zeitschr. Chem. 1866, 165. [5]) Hofmann, Jahresber. Chem. 1858, 351. [6]) Bolas und Groves, Ann. Chem. Pharm. **160**, 173. [7]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 101. [8]) Ibid. **14**, 2174.

bei 198° schmelzen. Bei der Destillation zerfällt es in Blausäure, Benzonitril, Ammoniak, Anilin und Diphenylamin, und erhitzt man es mit Salzsäure auf 160°, so bilden sich Anilin und Paramidobenzoësäure:

$$H_2N.C_6H_4.C\begin{cases} \diagup NC_6H_5 \\ \diagdown N(C_6H_5)H \end{cases} + 2H_2O = H_2N.C_6H_4.CO_2H + 2N(C_6H_5)H_2.$$

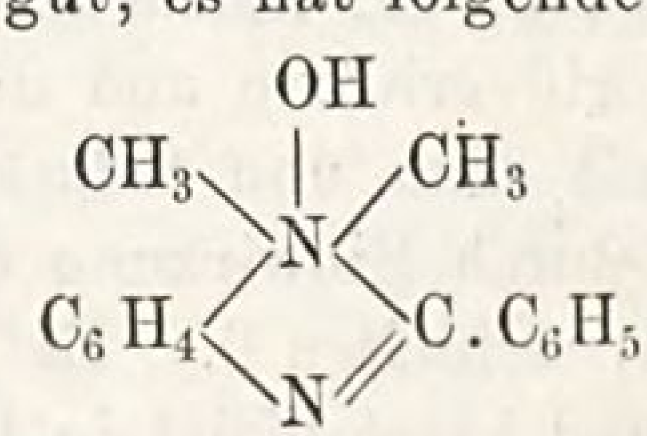
P h e n y l e n b e n z e n y l a m i d i n, $C_{13}H_{10}N_2$, von H ü b n e r als A n h y d r o b e n z d i a m i d o b e n z o l bezeichnet, erhält man durch Erhitzen von Benzoylorthodiamidobenzol:

$$C_6H_4\begin{cases} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH\diagup \end{cases}CO.C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases} \diagup NH\diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{cases}C.C_6H_5 + H_2O.$$

Es bildet sich auch leicht, wenn man Benzoylorthonitroanilid mit Zinn und Salzsäure reducirt, indem die bei der Reaction entbundene Wärme zur Bildung der Anhydrobase hinreichend ist. Sie ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Tafeln, welche gegen 280° schmelzen; das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2.ClH$, bildet lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Von Benzoylchlorid wird die Base, selbst bei 260°, nicht angegriffen; erhitzt man sie aber mit Jod und Weingeist, so erhält man das Perjodid, $C_{13}H_{10}N_2.JH.J_2$, welches in jodähnlichen, grünschimmernden Blättchen krystallisirt und beim Kochen mit Wasser in das jodwasserstoffsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2.JH + H_2O$, übergeht, welches in langen, hellgelben Nadeln krystallisirt.

D i m e t h y l p h e n y l e n b e n z e n y l a m i d a m m o n i u m j o d i d, $C_{13}H_{10}N_2(CH_3)_2J$. Erhitzt man die Anhydrobase mit Methyljodid auf 180°, so entsteht das Perjodid, $C_{13}H_{10}N_2(CH_3)_2J_3$, das in langen, braunrothen Nadeln krystallisirt und durch Kochen seiner weingeistigen Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxid in das Monojodid übergeht. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in schönen langen Nadeln; Kalilauge fällt aus seiner Lösung das Hydroxid, $C_{13}H_{10}N_2(CH_3)_2OH$, in weissen Flocken, welche bei 152° schmelzen, nicht in Wasser, aber leicht in heissem Weingeist löslich sind. Seine Lösung schmeckt bitter, und seine Salze krystallisiren gut; es hat folgende Constitution:



P h e n y l e n n i t r o b e n z e n y l a m i d i n, $C_{13}H_9(NO_2)N_2$, erhält man durch Auflösen der Anhydrobase in rauchender Salpetersäure; es krystallisirt aus Weingeist in gelblichen, mikroskopischen Nädelchen, welche bei 196° schmelzen. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu A m i d o b e n z e n y l p h e n y l e n a m i d i n, $C_{13}H_9(NH_2)N_2$, reducirt, welches aus

Weingeist in kleinen Nadeln krystallisirt, die bei 240° schmelzen. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_9(NH_2)N_2(ClH)_2$, bildet in Wasser sehr lösliche Blättchen; das Sulfat, $C_{13}H_9(NH_2)N_2 . SO_4H_2 + 2H_2O$, ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt in breiten Nadeln.

Ausser diesen kennt man noch eine grosse Anzahl ähnlicher Anhydrobasen [1]). Auch die folgenden Verbindungen gehören dazu.

Benzenylamidophenat, $C_{13}H_9NO$, erhielt Ladenburg durch Erwärmen von Orthoamidophenol mit Benzoylchlorid und Destillation des ersteren mit Phtalsäureanhydrid:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O + {H_2N \atop HO}\Big\rangle C_6H_4 = C_6H_5.C\left\langle{N \atop O}\right\rangle C_6H_4 + CO_2 + H_2O.$$

Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in prachtvoll glänzenden Blättern, schmilzt bei 103° und siedet bei 314° bis 317°; mit Säuren bildet es unbeständige Salze; das Platinichlorid, $(C_{13}H_{10}NO)_2PtCl_6$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in schönen, gelben Prismen. Erhitzt man die Base mit concentrirter Salzsäure auf 150°, so zerfällt sie in Benzoësäure und Orthamidophenol [2]).

Benzenylamidothiophenat, $C_{13}H_9NS$, bildet sich beim Kochen von Benzanilid mit Schwefel [3]):

$$C_6H_5.CO.NH(C_6H_5) + S = C_6H_5.C\left\langle{N \atop S}\right\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

Es entsteht auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Orthoamidothiophenol, sowie beim Erhitzen des letzteren mit Benzaldehyd oder Benzonitril [4]). In kleiner Menge bildet es sich, neben anderen Producten, wenn man Phenylsenföl mit Benzoylchlorid erhitzt [5]). Es krystallisirt aus Weingeist in schönen Nadeln, welche, namentlich beim Erwärmen, angenehm nach Theerosen und Geranien riechen, schmilzt bei 115° und siedet gegen 360°. Wie die vorhergehende Verbindung ist es eine schwache Base, deren Platinichlorid in langen Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird es nicht angegriffen; schmilzt man es mit Aetzkali, so wird es in Amidothiophenol und Benzoësäure gespalten.

Benzenyloximverbindungen.

(312) Wie W. Lossen fand, lassen sich im Hydroxylamin leicht ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzen:

[1]) Hübner, Ann. Chem. Pharm. **208**, 278; **209**, 339; **210**, 328. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1526. [3]) Hofmann, ibid. **12**, 2359. [4]) Ibid. **13**, 1223. [5]) Ibid. **13**, 17.

Benzhydroxylamin, $NOH_2(CO.C_6H_5)$,
Dibenzhydroxylamin, $NOH(CO.C_6H_5)_2$,
Tribenzhydroxylamin, $NO(CO.C_6H_5)_3$.

Von diesen Verbindungen ist die letztere ein indifferenter Körper; die zwei anderen sind Säuren, weshalb Lossen sie Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure nannte [1]). Eigenthümlich für sie und ihre Derivate sind gewisse Fälle physikalischer Isomerie und von Metamerie. Lossen zeigte später, dass letztere, sowie zahlreiche Umsetzungen dieser Verbindungen, sich in einfacher Weise erklären, wenn man die Benzhydroxamsäure als eine Oximidoverbindung des Benzenyls auffasst [2]); ihre Bildung erklärt sich leicht, wie folgt:

$$C_6H_5.COCl + H_2N.OH = C_6H_5.C\begin{cases} \!\!/\!/ N.OH \\ \diagdown Cl \end{cases} + H_2O,$$

$$C_6H_5.C\begin{cases} \!\!/\!/ N.OH \\ \diagdown Cl \end{cases} + H_2O = C_6H_5.C\begin{cases} \!\!/\!/ N.OH \\ \diagdown OH \end{cases} + HCl.$$

Es ist aber auch möglich, dass das Hydroxylamin sich zum Benzoylchlorid addirt, und dann Salzsäure abspalten wird [3]):

$$C_6H_5.C\begin{cases} / OH \\ - NH.OH \\ \diagdown Cl \end{cases} = C_6H_5.C\begin{cases} / OH \\ \diagdown\!\!\diagdown N.OH \end{cases} + HCl.$$

Indem der Wasserstoff der Hydroxyle durch Benzoyl ersetzt wird, entstehen dann die anderen Verbindungen.

Löst man salzsaures Hydroxylamin in acht bis zehn Theilen Wasser, giebt eine äquivalente Menge von Natriumcarbonat hinzu und giesst dann Benzoylchlorid allmälig ein, bis man die dreifache Menge des Hydroxylaminsalzes verbraucht hat, wobei man gut umschütteln und abkühlen muss, so scheidet sich die Dibenzhydroxamsäure nebst einem Theile der Benzhydroxamsäure aus, welche man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol trennt. Die in Lösung befindliche Benzhydroxamsäure gewinnt man, indem man mit Baryumchlorid fällt und den gut gewaschenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Da die Dibenzhydroxamsäure beim Erwärmen mit Barytwasser in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure zerfällt, so kann man leicht von letzterer noch mehr gewinnen.

Benzhydroxamsäure oder Benzenyloximsäure, $C_6H_5.C(OH)NOH$, krystallisirt in rhombischen Blättchen oder Tafeln, löst sich bei 6^0 in 44·5 Theilen Wasser, viel leichter in mässig warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol und wenig in Aether. Sie reagirt sauer, schmilzt bei 124^0 bis 125^0 und erleidet bei höherer Temperatur eine plötzliche

1) Ann. Chem. Pharm. **161**, 347. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 873.
3) Ibid. **18**, 1189.

stürmische Zersetzung. Erwärmt man sie mit verdünnter Salzsäure, so spaltet sie sich in Hydroxylamin und Benzoësäure. Sie ist einbasisch, bildet aber mit den Alkalimetallen vorzugsweise saure Salze.

Saures Kaliumbenzhydroxamat, $C_6H_5.C(OH)NOK + C_6H_5.C(OH)NOH$, ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und krystallisirt in rhombischen Blättchen oder flachen, zugespitzten Prismen, welche beim Erhitzen, manchmal unter Feuererscheinung, verpuffen. Das normale Salz ist leicht in Weingeist löslich; beim Verdunsten aber scheidet sich das saure Salz und Kaliumcarbonat aus.

Saures Natriumbenzhydroxamat, $C_6H_5.C(OH)NONa + C_6H_5.C(OH)NOH + 3H_2O$, ist in Wasser etwas leichter, in Alkohol wenig löslich und krystallisirt in langen, dünnen Blättchen oder grossen langgestreckten Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern.

Saures Baryumhydroxamat, $(C_7H_6NO_2)_2Ba + C_7H_7NO_2$, bildet kleine, in Wasser und Weingeist kaum lösliche Prismen.

Normales Baryumhydroxamat, $(C_7H_6NO_2)_2Ba$, erhält man auf Zusatz von Baryumchlorid zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung des sauren Kaliumsalzes in mikroskopischen Nadeln.

Das Calciumsalz ist ein der Thonerde ähnlicher Niederschlag; auch die Benzhydroxamate der meisten anderen Metalle sind unlöslich.

Höchst charakteristisch ist das Verhalten der Säure und ihrer sauren Alkalisalze zu Eisenchlorid, welches eine dunkelrothe Fällung erzeugt; der Niederschlag löst sich im Ueberschusse des Fällungsmittels mit intensiv dunkelkirschrother Farbe, welche auf Zusatz verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nicht verschwindet, wohl aber durch concentrirte Salzsäure; Wasserzusatz stellt aber die Farbe wieder her. Enthalten die Lösungen freie Salzsäure von vornherein, so tritt keine Fällung, sondern nur Färbung ein.

Unterwirft man das Baryumsalz in Gegenwart von etwas Wasser der Destillation, so bildet sich Anilin [1]):

$$2[C_6H_5.C(OH)NO]_2Ba + H_2O = 2C_6H_5.NH_2 + CO_2 + BaCO_3.$$

Aethylbenzhydroxamat, $C_6H_5.C(OH)OC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine Lösung der Säure und Aetzkali in Alkohol [2]), sowie durch die von Benzoylchlorid auf Aethylhydroxylamin, $H_2N(OC_2H_5)$ [3]). Es ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in dicken Tafeln, welche bei 64° bis 65° schmelzen und bei 190° in Alkohol, Aldehyd, Benzamid und Phenylisocyanat zerfallen. In Alkalien ist es leicht löslich; Säuren und selbst Kohlendioxid fällen es wieder; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet es sich in Benzoësäure und Aethylhydroxylamin. Löst man gleiche Molecüle

1) Ann. Chem. Pharm. **175**, 323. 2) Waldstein, ibid. **181**, 384. 3) Gürke, ibid. **205**, 278.

des Esters und Kali in Weingeist, und setzt Silbernitrat hinzu, so erhält man einen weissen Niederschlag von $C_6H_5 . C(OAg)NOC_2H_5$, der sich beim Erhitzen schwärzt, während Silberbenzhydroxamat sich sofort nach der Fällung unter Schwärzung zersetzt.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung des Esters entsteht Benzoyläthylbenzhydroxamat oder Benzäthylbenzhydroxylamin, $C_6H_5 . C(O . CO . C_6H_4)NOC_2H_5$, welches leicht in Weingeist und Aether löslich ist und durchsichtige, rhombische Krystalle bildet, die bei 48° bis 49° schmelzen[1]).

(313) Dibenzhydroxamsäure oder Benzoylbenzoximsäure, $C_6H_5 . C(OH)NO . CO . C_6H_5$, welche auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzhydroxamsäure entsteht, krystallisirt aus heissem Weingeist in Nadeln und beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in grossen, glänzenden, rhombischen Säulen; sie reagirt sauer, schmilzt bei 153°[2]) und zersetzt sich bei höherer Temperatur stürmisch unter Bildung von Kohlendioxid, Benzoësäure, Benzanilid und Phenylisocyanat[3]). Durch Erhitzen mit Salzsäure wird sie in Benzoësäure und Hydroxylamin gespalten, und Alkalien zerlegen sie in Benzhydroxamsäure und Benzoësäure, weshalb man mit Barytwasser leicht die erstere daraus darstellen kann. Ihre Alkalisalze dagegen zerfallen mit Wasser schon in der Kälte, rasch beim Erhitzen, in Benzoësäure, Kohlendioxid und Diphenylharnstoff:

$$2\,C_6H_5 . C\begin{cases} NO . CO . C_6H_5 \\ OK \end{cases} + H_2O = 2\,C_6H_5 . CO . OK + CO\begin{cases} N(C_6H_5)H \\ N(C_6H_5)H \end{cases} + CO_2.$$

Wie schon oben erwähnt, lässt sich Benzhydroxamsäure direct in Anilin überführen, während Dibenzhydroxamsäure Derivate desselben — Phenylisocyanat, Benzanilid und Diphenylharnstoff — liefert, aus denen man ebenfalls leicht Anilin erhalten kann. Da nun die Homologen der Benzoësäure ebenfalls Oximverbindungen liefern, so ergiebt sich eine allgemeine Reaction in den einbasischen, aromatischen Säuren, das Carboxyl durch Amid zu ersetzen (Lossen).

Umgekehrt kann man in den Amidoverbindungen das Amid durch Carboxyl ersetzen, und so Anilin in Benzoësäure verwandeln (§. 22).

Kaliumdibenzhydroxamat, $C_6H_5 . C(OK)NO . CO . C_6H_5$, scheidet sich in sehr dünnen Blättern aus, wenn man alkoholische Lösungen von Aetzkali und der Säure mischt. Setzt man Silbernitrat zu der frisch bereiteten, wässerigen Lösung, so erhält man einen weissen Niederschlag des Silbersalzes, das im trockenen Zustande, mit Aether übergossen, von Aethyljodid in den Aethylester übergeführt wird, welcher in zwei di-

1) Pieper, Ann. Chem. Pharm. **217**, 8. 2) Steiner, ibid. **178**, 226.
3) Pieschel, ibid. **175**, 305.

morphen Formen existirt. Ausserdem bildet sich noch ein ölförmiger, isomerer Ester [1]).

α-Aethyldibenzhydroxamat, $C_6H_5.C(OC_2H_5)NO.CO.C_6H_5$, bildet das Hauptproduct; es ist leicht löslich in Aether und Weingeist und krystallisirt in vier- oder achtseitigen rhombischen Prismen, welche bei 58° schmelzen.

β-Aethyldibenzhydroxamat entsteht nur in sehr kleiner Menge, ist leichter löslich als die vorhergehende Verbindung und bildet trikline Krystalle, welche bei 63° schmelzen.

Beide Modificationen lassen sich nicht direct in einander überführen; beim Erhitzen zerfallen sie in Benzonitril, Aldehyd und Benzoësäure:

$$C_6H_5.C(OC_2H_5)NO.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CN + C_2H_4O + HO.CO.C_6H_5.$$

Concentrirte Salzsäure spaltet sie in Benzoësäure, Aethylbenzoat und Hydroxylamin, während beim Erhitzen mit Kalilauge Benzoësäure und zwei isomere Aethylhydroxamsäuren entstehen.

Der ölige Ester ist ebenfalls in Weingeist und Aether leicht löslich und verhält sich chemisch, wie die zwei anderen; er bildet sich nur in geringer Menge und ist nicht eingehender untersucht worden.

α-Aethylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5.C(OC_2H_5)NOH$, ist in Alkohol und Aether leicht löslich; aus der ätherischen, mit Benzol versetzten Lösung krystallisirt sie in monoklinen Tafeln oder Prismen, welche bei 53·5° schmelzen.

Der Aethylester, $C_6H_5.C(OC_2H_5)NOC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine Lösung der Säure in weingeistiger Kalilauge [2]). Er ist eine stark lichtbrechende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 244° unter schwacher Zersetzung siedet; sein Dampf hat das specifische Gewicht 6·56 (Gürke). Erwärmt man ihn mit Weingeist und Salzsäure, so spaltet er sich in Aethylbenzoat und Aethylhydroxylamin.

β-Aethylbenzhydroxamsäure ist isomorph mit der vorhergehenden Verbindung; sie schmilzt bei 67·5° bis 68°, ist in Ligroïn leichter und in Kalilauge schwerer löslich und wird der letzteren durch Aether leichter entzogen. Ihr Aethylester ist dem der α-Verbindung so ähnlich, dass es zweifelhaft erscheint, ob sie verschieden sind.

Beide Säuren entstehen auch neben einander durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzimidoäthyläther [3]).

Durch Benzoylchlorid werden sie fast ausschliesslich in β-Aethyldibenzhydroxamat verwandelt [4]).

(314) Tribenzhydroxylamin oder Dibenzobenzoximat, $C_6H_5.C(O.CO.C_6H_5)NO.CO.C_6H_5$, wird in drei Modificationen erhalten,

[1]) Eiseler, Ann. Chem. Pharm. **175**, 326; Gürke, ibid. **205**, 279. [2]) Lossen und Zanni, ibid. **182**, 220. [3]) Lossen, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1587. [4]) Gürke, Ann. Chem. Pharm. **205**, 281.

wenn man trockenes, salzsaures Hydroxylamin mit einer Lösung von Benzoylchlorid in Toluol behandelt, oder Kaliumdibenzhydroxamat mit Benzoylchlorid erwärmt [1]. Am besten erhält man es, indem man auf Silberdibenzhydroxamat mit einer Lösung von Benzoylchlorid in Ligroïn einwirkt und stehen lässt, bis sich das Silberchlorid als dichter Niederschlag abgesetzt hat (Lossen).

α-Tribenzhydroxylamin ist schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist und Aether löslich und bildet monokline, in der Richtung der Orthodiagonale verlängerte Krystalle [2], welche bei 100° schmelzen. Durch einstündiges Erhitzen mit Salzsäure vom specif. Gewichte 1·05 wird es vollständig in Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure gespalten.

β-Tribenzhydroxylamin ist nicht in Aether, schwer in kaltem, viel leichter in heissem Alkohol löslich und bildet kleine, glänzende, monokline Krystalle, welche bei 141° bis 142° schmelzen (Klein und Trechmann). Von concentrirter Salzsäure wird es erst bei 150° in Benzoësäure, Dibenzhydroxamsäure und Hydroxylamin zerlegt.

γ-Tribenzhydroxylamin entsteht nur in geringer Menge; es krystallisirt in kurzen, monoklinen Prismen, welche bei 112° schmelzen; durch verdünnte Salzsäure wird es zum grössten Theile in die β-Verbindung übergeführt.

Alle drei Modificationen zerfallen bei der trockenen Destillation in Benzoësäureanhydrid und Phenylisocyanat:

$$C_6H_5.C\begin{cases} NO.COC_6H_5 \\ O.CO.C_6H_5 \end{cases} = C_6H_5NCO + (CO.C_6H_5)_2O.$$

Durch weingeistige Kalilauge werden sie in Dibenzhydroxamsäure und Benzoësäure zerlegt.

Sie verhalten sich demnach chemisch gleich, und es liegt ein Fall von Trimorphismus vor; denn obgleich alle drei im monoklinen Systeme krystallisiren, sind ihre Krystallformen bestimmt von einander verschieden und lassen sich nicht auf einander beziehen.

Benzenylamidoxim oder Benzhydroxamid, $C_6H_5.C(NOH)NH_2$, entsteht, wenn man eine Lösung von Hydroxylamin und Benzonitril in verdünntem Weingeiste etwa achtzehn Stunden auf 80° erwärmt [3]:

$$C_6H_5.C{\equiv}N + H_2N.OH = C_6H_5.C\begin{cases} N.OH \\ NH_2. \end{cases}$$

Es bildet sich auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzamidin, $C_6H_5.C(NH)NH_2$, und wurde von Pinner als Benzoxamidin beschrieben [4].

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. **161**, 360; **175**, 282; **186**, 34; Steiner, ibid. **178**, 225. [2]) Klein und Trechmann, ibid. **186**, 104. [3]) Krüger u. Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 126, 1687; **18**, 727, 1053. [4]) Ibid. **18**, 184.

Es ist leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen, abgeschrägten Prismen, welche bei 79° bis 80° schmelzen. Aus seiner Lösung in Benzol wird es durch Ligroïn in schönen Nadeln gefällt. Seine Lösung wird von Eisenchlorid tief roth gefärbt. Es bildet Salze mit Säuren und Basen. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das chlorwasserstoffsaure Salz entstehen Benzamid und Stickstoffmonoxid, und erhitzt man mit Salzsäure auf 200°, so spaltet es sich in Salmiak und Benzoësäure.

Benzenylamidoxim ist giftig; 0·5 g tödten einen Hund, 0·1 g ein Kaninchen und 0·03 g einen Frosch.

Seine Alkyläther entstehen beim Erhitzen des Natriumsalzes mit dem betreffenden Jodid.

Benzenylamidoximäthyläther, $C_6H_5.C(NOC_2H_5)NH_2$, ist fast nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in rhombischen Blättchen, welche bei 67° schmelzen, sich nicht in Alkalien, aber leicht in Säuren lösen. Seine Salzsäureverbindung krystallisirt gut.

Benzenyläthoximchlorid, $C_6H_5.C(NOC_2H_5)Cl$, entsteht, wenn man zur salzsauren Lösung des Aethers unter Abkühlung Natriumnitrit fügt:

$$C_6H_5.C(NOC_2H_5)NH_2 + HCl + NaNO_2 =$$
$$C_6H_5.C(NOC_2H_5)OH + NaCl + H_2O + N_2.$$
$$C_6H_5.C(NOC_2H_5)OH + HCl = C_6H_5(NOC_2H_5)Cl + H_2O.$$

Nach Lossen bildet sich wahrscheinlich zuerst eine Diazoverbindung, welche dann in folgender Weise zerfällt[1]):

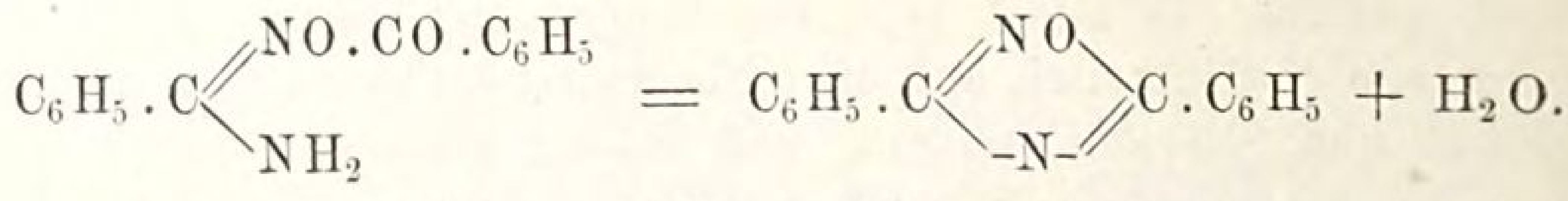
$$C_6H_5.C\begin{cases}NOC_2H_5\\N{=}NOH\end{cases} + HCl = C_6H_5.C\begin{cases}NOC_2H_5\\Cl\end{cases} + N_2 + H_2O.$$

Das Chlorid entsteht auch leicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylbenzhydroxamat, $C_6H_5.C(NOC_2H_5)OH$ [1]). Es ist eine ölige, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 239° siedet, weder von Wasser noch Weingeist zersetzt und selbst von Säuren und Alkalien beim kurzen Erhitzen nicht angegriffen wird. Erhitzt man es aber mit alkoholischem Ammoniak auf 160° bis 180°, so entsteht wieder der Amidoximäthyläther, und durch Einwirkung einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol wird es in den Aethylester der Aethylbenzhydroxamsäure übergeführt.

Benzoylbenzenylamidoxim, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_5)NH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzenylamidoxim. Es krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, welche bei 140° schmelzen und in Weingeist, Aether und Säuren, aber nicht in Alkalien löslich sind.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1193.

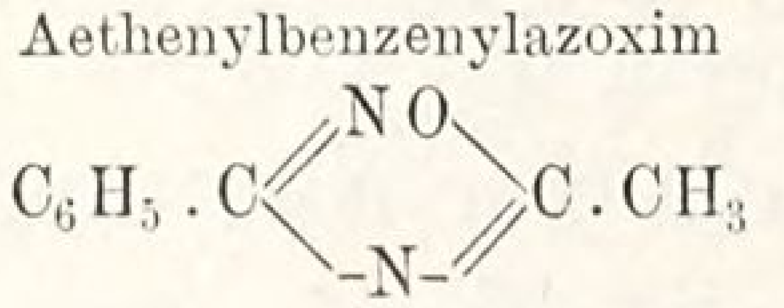
(315) Dibenzenylazoxim, $(C_7H_5)_2N_2O$, entsteht, wenn man die vorhergehende Verbindung über ihren Schmelzpunkt erhitzt oder sie mit Wasser entziehenden Mitteln, wie Benzoësäureanhydrid oder Benzoylchlorid, behandelt:



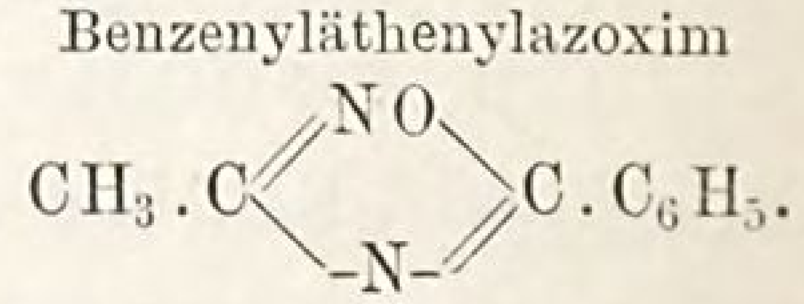
Es ist kaum in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in langen feinen Nadeln, welche nach dem Trocknen asbestartig erscheinen und bei 108° schmelzen, aber schon bei viel niedriger Temperatur sublimiren.

Aethenylbenzenylazoxim entsteht durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Benzenylamidoxim und ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich, indem es in sehr leicht flüchtigen Nadeln krystallisirt, welche eigenthümlich riechen und bei 41° schmelzen. Es ist isomer mit Benzenyläthenylazoxim, welches durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethenylamidoxim, $CH_3.C(NOH)NH_2$, entsteht und aromatisch riechende Nadeln bildet, die bei 57° schmelzen und sehr leicht sublimiren[1]). Die Isomerie der zwei Verbindungen ergiebt sich aus folgenden Formeln:

Aethenylbenzenylazoxim



Benzenyläthenylazoxim



Acetylbenzenylamidoxim, $C_6H_5.C(NO.CO.CH_3)NH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf eine ätherische Lösung von Benzenylamidoxim. Es krystallisirt aus Weingeist in Blättchen oder flachen Prismen, welche bei 96° schmelzen und leicht in Aethenylbenzenylazoxim übergehen, was schon beim Kochen mit Wasser stattfindet[2]).

Benzenylamidoximkohlensäureäther, $C_6H_5.C(NH_2)NO.CO.OC_2H_5$, entsteht, wenn man Benzenylamidoxim in Chloroform löst und Aethylchlorcarbonat zusetzt. Er krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, welche bei 127° schmelzen und bei höherer Temperatur oder beim Erhitzen mit Wasser, unter Abspaltung von Alkohol, in die folgende Verbindung übergehen.

Benzenylazoximcarbinol, $C_8H_6N_2O_2$, erhält man am einfachsten durch Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Aethylchlorcarbonat. Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 197° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkalien; seine wässerige Lösung reagirt sauer und zersetzt die Carbonate der Erdalkalimetalle. Neutra-

[1]) Nordmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2754. [2]) Schultz, ibid. 18, 1080.

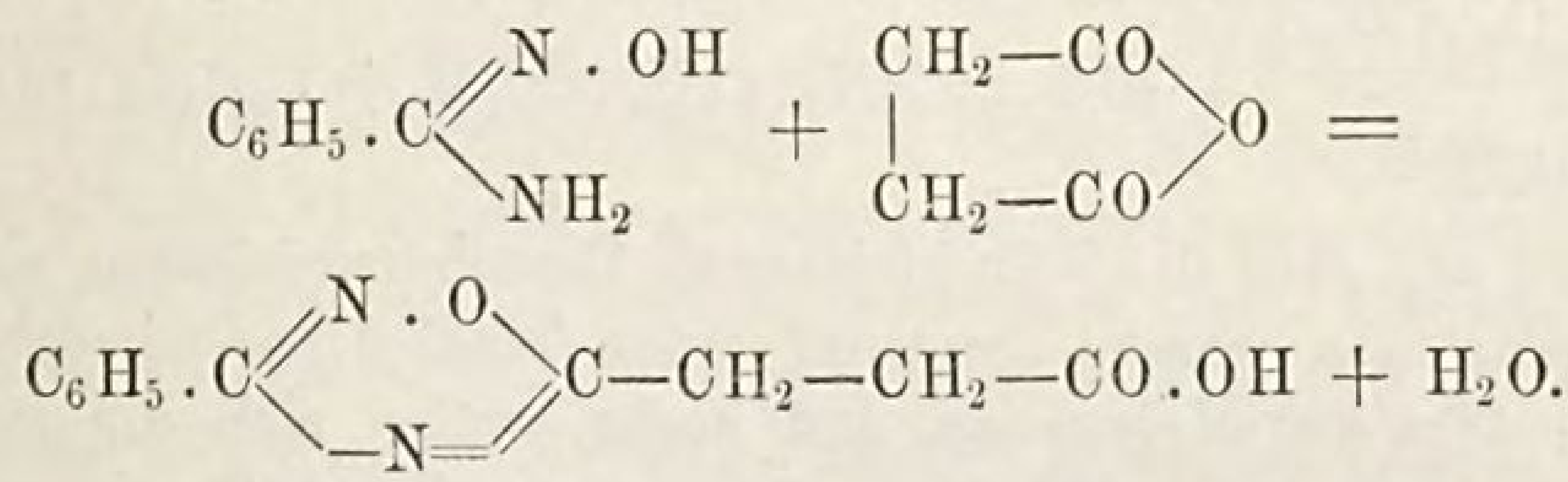
lisirt man mit Ammoniak, so fällt Silbernitrat das weisse, krystallinische Silbersalz und Kupfersulfat das grüne Kupfersalz, $(C_8H_5N_2O_2)_2Cu$.

Seiner Bildung nach sollte dem Benzenylazoximcarbinol die erste der folgenden Formeln zukommen; sein ganzes Verhalten aber spricht für die zweite, so dass man eine Atomverschiebung annehmen muss:



Carbonyldibenzenylamidoxim, $[C_6H_5.C(NH_2)NO]_2CO$, entsteht, wenn man Benzenylamidoxim in Benzol gelöst zusammenbringt. Es ist in letzterem fast unlöslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in Blättchen gefällt, welche bei 128° bis 129° schmelzen. Erwärmt man es mit Natronlauge, so entsteht die vorhergehende Verbindung [1].

Benzenylazoximpropenylcarbonsäure, $C_{11}H_{10}N_2O_3$, entsteht beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid:



Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzend weissen, rhombischen Blättchen oder Prismen, welche bei 120° schmelzen.

Die Anhydride anderer zweibasischer Säuren geben ähnliche Verbindungen [2].

Metanitrobenzenylamidoxim, $C_6H_4(NO_2)C(NH_2)NOH$. Metanitrobenzonitril vereinigt sich leicht mit Hydroxylamin, wobei diese Verbindung entsteht, welche in prächtigen, orangefarbigen Prismen krystallisirt, die bei 174° schmelzen. Man hat aus ihr eine Reihe von Verbindungen dargestellt, welche den oben beschriebenen entsprechen [3].

Metamidobenzenylamidoxim, $C_6H_4(NH_2)C(NH_2)NOH$, bildet sich durch Reduction der vorhergehenden Verbindung und scheidet sich aus Aether als gelbes, allmälig krystallisirendes Oel aus. Sein Hydrochlorat, $C_6H_4(NH_3Cl)C(NH_3Cl)NOH$, krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen.

Metoxybenzenylamidoxim, $C_6H_4(OH)C(NH_2)NOH$, ist aus der vorhergehenden Verbindung durch die Diazoreaction erhalten worden und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in hellgelben Nadeln, welche bei 163° schmelzen [4].

[1] Falck, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2467. [2] Schultz, ibid. **18**, 2458. [3] Schöpff, ibid. **18**, 1063. [4] Schöpff, ibid. **18**, 2472.

Halogensubstitutionsproducte der Benzoësäure.

(316) Wenn man in Benzoësäure ein Atom Wasserstoff durch ein Element der Chlorgruppe ersetzt, so entsteht eine Metaverbindung und nicht, wie beim Toluol und den Verbindungen des Benzyls, eine Paraverbindung neben einer kleinen Menge des Orthoderivats.

Substituirte Benzoësäuren erhält man auch durch Oxydation der entsprechenden Alkohole und Aldehyde, sowie der Substitutionsproducte des Toluols und anderer Verbindungen, welche für sich leicht zu Benzoësäure oxydirt werden.

Aus den Amidobenzoësäuren, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, gewinnt man sie durch Diazoreaction. Die ältere Methode von Griess besteht darin, eine Diazoamidobenzoësäure mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Fluorwasserstoff zu erhitzen:

$$\begin{array}{l} N.NH.C_6H_4.CO_2H \\ \| \\ NC_6H_4.CO_2H \end{array} + HCl = NH_2.C_6H_4.CO_2H + C_6H_4Cl.CO_2H + N_2.$$

Später fand er, dass die schwefelsauren Diazobenzoësäuren sich besser dazu eignen; man wendet dann auf einen Theil derselben drei bis fünf Theile der Wasserstoffsäure an und kocht, wobei sich die substituirte Benzoësäure nach dem Erkalten als weisser Krystallbrei ausscheidet. Jodwasserstoff wirkt sogar ohne äussere Wärmezufuhr [1]):

$$\begin{array}{l} NC_6H_4.CO_2H \\ \| \\ NSO_4H \end{array} + HJ = C_6H_4J.CO_2H + SO_4H_2 + N_2.$$

Eine theoretisch interessante Reaction hat v. Richter aufgefunden. Erhitzt man Paranitrochlorbenzol oder Paranitrobrombenzol mit Weingeist und Kaliumcyanid, so wird das Nitroxyl abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt, während das Cyan in die Metastellung geht und die Nitrile der Metachlor- oder Metabrombenzoësäure entstehen, während Metanitrochlorbenzol in Orthochlorbenzoylchlorid übergeht. Orthonitrochlorbenzol und Orthonitrobrombenzol werden dagegen von Kaliumcyanid nicht angegriffen [2]).

Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser gehen die Halogensubstitutionsproducte leicht in Benzoësäure über.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 960. [2]) Ibid. 4, 459.

Monochlorbenzoësäuren, $C_6H_4Cl.CO_2H$.

(317) Orthochlorbenzoësäure erhielt Chiozza 1852, indem er Salicylsäure (Orthoxybenzoësäure) mit Phosphorpentachlorid erhitzte und das zwischen 200° bis 250° siedende Destillat mit heissem Wasser zersetzte [1]). Man glaubte, sie sei identisch mit der Chlorbenzoësäure, welche beim Chloriren von Chlorbenzoësäure entsteht, bis Limpricht und Uslar, sowie Kolbe und Lautemann zeigten, dass sie davon verschieden ist, weshalb letztere sie Chlorsalylsäure nannten [2]). Kekulé erhielt dieselbe Säure in ähnlicher Weise aus Gaultheriaöl, welches der Hauptmenge nach aus Methylsalicylat besteht [3]).

Ihre Bildung wird bei Salicylsäure besprochen. Um sie darzustellen, destillirt man eine innige Mischung von einem Molecül Natriumsalicylat und zwei Molecülen Phosphorpentachlorid, fängt das über 240° Siedende gesondert auf, zerlegt es durch Kochen mit Natronlauge und fällt mit Salzsäure aus (Kolbe und Lautemann). Der Niederschlag wird in der kleinsten Menge siedenden Wassers gelöst und ein geringer Ueberschuss von dünner Kalkmilch zugesetzt, wodurch sich Calciumsalicylat ausscheidet, was vollständig geschieht, wenn man unter Umrühren einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Filtrat wird mit Salzsäure gefällt und die Orthochlorbenzoësäure durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt [4]). Man kann auch das Gemisch der Säuren mit Wasser destilliren, wobei sich nur Salicylsäure verflüchtigt [5]).

Statt Natriumsalicylat kann man auch reine Salicylsäure anwenden [6]). Nach Glutz benutzt man besser Gaultheriaöl, welches man nach und nach mit Phosphorpentachlorid versetzt und das Gemisch längere Zeit erhitzt, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt, worauf man abdestillirt und weiter wie oben verfährt [7]).

Orthochlorbenzoësäure entsteht auch, wenn man Orthochlortoluol mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat kocht [8]). Sie löst sich bei 0° in 881 Theilen Wasser; in heissem Wasser und Weingeist ist sie leicht löslich und krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 137° schmelzen und in glänzenden Flocken sublimiren. Wie Benzoësäure schmilzt sie, wenn man sie mit wenig Wasser erhitzt. Beim Erhitzen mit Kali auf 200° liefert sie gegen 10 Proc. Salicylsäure und 20 Proc. Metoxybenzoësäure, während sich bei Anwendung von Natron etwa gleiche Mengen bilden (Ost).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **83**, 317. [2]) Ibid. **115**, 183. [3]) Ibid. **117**, 145. [4]) Beilstein u. Reichenbach, ibid. **132**, 311. [5]) Hübner und Upmann, Zeitschr. Chem. 1870, 293. [6]) Hübner und Biedermann, Ann. Chem. Pharm. **142**, 263; Wilkens und Rack, ibid. **222**, 192. [7]) Glutz, ibid. **143**, 194; Ost, Journ. prakt. Chem. [2] **11**, 386. [8]) Emmerling, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 880.

Calciumorthochlorbenzoat, $(C_7H_4ClO_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in Prismen, welche sehr wenig in Weingeist, aber sehr leicht in Wasser löslich sind. Die Lösung der Säure in Ammoniak wird daher von Calciumchlorid nicht gefällt, wodurch sie sich von ihren Isomeren unterscheidet.

Orthochlorbenzoylchlorid, $C_6H_4Cl.COCl$, erhält man rein durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Säure. Es ist eine schwere, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 235° bis 238° siedet (Emmerling).

Orthochlorbenzonitril, $C_6H_4Cl.CN$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylamid, $C_6H_4(OH)CO.NH_2$. Es krystallisirt aus heissem Wasser oder Aether in schönen weissen Nadeln, die bei 42° bis 43° schmelzen und wie Benzonitril riechen. Es sublimirt leicht, siedet bei 232° und wird beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° in Orthochlorbenzoësäure verwandelt [1]).

(318) Metachlorbenzoësäure. Herzog fand 1840, dass durch Einwirkung von Chlor auf Benzoësäure sich, neben anderen Producten, eine der Benzoësäure ähnliche chlorhaltige Säure bildet, die er nicht analysirte [2]). Durch Destillation von Harn mit Salpetersäure erhielt dann Scharling eine Säure von der Zusammensetzung der Chlorbenzoësäure, welche er Chloromichmylsäure (ὄμιχμα, Harn) nannte [3]), die aber, wie Gmelin später bemerkte, durch nichts von der Chlorbenzoësäure zu unterscheiden ist [4]). Die Bildung letzterer beobachtete Stenhouse beim Behandeln von Benzoësäure oder Zimmtsäure mit Chlor, Chlorkalk oder Kaliumchlorat und Salzsäure, konnte sie aber nicht von zugleich gebildeten, höheren Chlorsubstitutionsproducten trennen [5]). Field fand aber, dass man beim Kochen von Benzoësäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure leicht reine Chlorbenzoësäure erhalten kann, was dann Otto bestätigte [6]). Wie schon erwähnt, wurde diese Säure für identisch mit der aus Salicylsäure dargestellten Chlorbenzoësäure gehalten, bis Limpricht und Uslar zeigten, dass die so erhaltene bestimmt verschieden ist von der, welche sie gewannen, indem sie Sulfobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid behandelten und das so gebildete Chlorbenzoylchlorid mit Wasser zersetzten [7]). Die auf verschiedene Weise erhaltenen Chlorbenzoësäuren wurden dann von Beilstein und Schlun einer sorgfältigen vergleichenden Untersuchung unterworfen, welche ergab, dass drei Isomere existiren, von denen das dritte Beilstein und Wilbrand aus Nitrodracylsäure (§. 25) erhalten hatten [8]).

Metachlorbenzoësäure wurde auch von Saint-Evre [9]) durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Benzoësäure in Kalilauge erhalten

[1]) Henry, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 492. [2]) Brandes, Arch. Pharm. 23, 15. [3]) Ann. Chem. Pharm. **41**, 48; **42**, 265. [4]) Handb. org. Chem. 3, 92. [5]) Ann. Chem. Pharm. **55**, 1; ibid. **65**, 55. [6]) Ibid. **122**, 142. [7]) Ibid. **102**, 259. [8]) Ibid. **133**, 239. [9]) Ibid. **70**, 257.

und Chlorniceïnsäure, $C_6H_5ClO_2$, genannt. Ferner bildet sie sich, wenn man Benzoësäure mit Antimonchlorid erhitzt und das Product mit Wasser behandelt [1]), sowie auch durch Oxydation von Metachlortoluol mit Chromsäure [2]).

Um sie darzustellen, übergiesst man Benzoësäure mit Salzsäure und setzt nach und nach Kaliumchlorat zu; die Reaction, welche ruhig verläuft, muss von Zeit zu Zeit durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Wenn man auf 10 Theile Säure 26 Theile Chlorat und etwa 90 Theile Salzsäure verbraucht hat, erhitzt man zum Sieden und führt die nach dem Erkalten ausgeschiedene Säure in das Baryumsalz über, welches man durch Umkrystallisiren reinigt (Otto).

Nach Hübner und Weiss erhält man sie leicht und sehr rein, wenn man 7 g Benzoësäure und 4 g mit Salzsäure gewaschenen Braunstein und 40 g rauchende Salzsäure auf 150° erhitzt und das Product zwei- bis dreimal umkrystallisirt [3]).

Sie löst sich bei 0° in 2840 Theilen Wasser (Kolbe und Lautemann), leichter in heissem Wasser und Weingeist und krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 153° schmelzen und leicht sublimiren. Mit Kali geschmolzen liefert sie nur Metoxybenzoësäure [4]); unter Wasser schmilzt sie nicht.

Calciummetachlorbenzoat, $(C_7H_4ClO_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet schuppige Krystalle, welche sich in 82·6 Theilen Wasser von 12° lösen.

Metachlorbenzoylchlorid, $C_6H_4Cl.COCl$, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 225° siedet [5]).

Metachlorhippursäure, $C_6H_4Cl.CO.NHCH_2.CO_2H$, entsteht neben Dichlorhippursäure durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Hippursäure [6]) und findet sich nach dem Genusse von Metachlorbenzoësäure im Harn [7]). Sie ist eine zähe amorphe Masse, die kaum in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich ist; ihre Salze krystallisiren. Kocht man sie mit concentrirter Salzsäure, so spaltet sie sich in Amidoessigsäure und Metachlorbenzoësäure.

Dichlorhippursäure, $C_6H_3Cl_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$, ist in heissem Wasser weniger löslich als die vorhergehende Verbindung und verwandelt sich bei längerer Berührung damit in eine körnig krystallinische Masse; beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in α-Dichlorbenzoësäure und Glycocoll.

Metachlorbenzonitril, $C_6H_4Cl.CN$, wurde von Limpricht und Uslar durch Destillation von Metasulfobenzamid, $C_6H_4(CO.NH_2)SO_2.NH_2$, und Metasulfamidobenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H)SO_2.NH_2$, mit Phos-

1) Gerhardt, Traité chim. org. 3, 214. 2) Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 200. 3) Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 175. 4) Dembey, Ann. Chem. Pharm. 148, 221. 5) Limpricht u. Uslar, ibid. 102, 262; Gräbe, ibid. 138, 197. 6) Otto, ibid. 122, 129. 7) Ibid. 142, 346.

phorchlorid erhalten. Es krystallisirt aus Weingeist in Prismen, welche bittermandelartig riechen, bei 40° schmelzen und sich leicht mit Wasserdampf verflüchtigen [1]).

Parachlorbenzoësäure oder Chlordracylsäure wurde zuerst von Beilstein und Wilbrand aus Paramidobenzoësäure durch die Diazoreaction gewonnen [2]). Beilstein und Geitner stellten sie dann durch Oxydation von Parachlortoluol mit Chromsäurelösung dar [3]), und Emmerling fand, dass man besser dazu eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat anwendet und vom rohen Chlortoluol ausgeht, da die zugleich erhaltene Orthochlorbenzoësäure sich leicht durch kochendes Wasser entfernen lässt [4]).

Müller fand, dass sie sich auch bildet, wenn man Chlorbenzol mit Schwefelsäure und Braunstein oxydirt [5]), welche Bildung der Benzoësäure aus Benzol entspricht.

Parachlorbenzoësäure erfordert bei 10° 5288 Theile Wasser zur Lösung; aus Weingeist krystallisirt sie in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 236° schmelzen und bei höherer Temperatur in Schuppen sublimiren.

Calciumparachlorbenzoat, $(C_7H_4ClO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in Blättchen oder Nadeln und ist in Wasser noch schwerer löslich als das Salz der Metasäure.

Parachlorbenzoylchlorid, $C_6H_4Cl.COCl$, ist eine schwere, an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 220° bis 222° siedet (Emmerling).

Dichlorbenzoësäuren, $C_6H_3Cl_2.CO_2H$.

(319) α-Dichlorbenzoësäure, (3:4), wurde zuerst von Otto durch Kochen von Dichlorhippursäure mit Salzsäure erhalten [6]); sie entsteht auch durch Oxydation von Dichlortoluol und Dichlorbenzylchlorid [7]), sowie, wenn man Parachlorbenzoësäure mit Antimonpentachlorid auf 200° erhitzt [8]). Neben der folgenden Verbindung bildet sie sich beim Erhitzen von Benzoësäure mit Chlorkalklösung [9]) oder durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure [10]), wobei sich natürlich zuerst Metachlorbenzoësäure bildet.

Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei 201° bis 202° schmelzen.

1) Ann. Chem. Pharm. **106**, 32. 2) Ibid. **128**, 270. 3) Ibid. **139**, 336. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 880. 5) Zeitschr. Chem. 1869, 137. 6) Ann. Chem. Pharm. **122**, 147. 7) Beilstein und Kuhlberg, ibid. **152**, 225; Lellmann und Klotz, ibid. **231**, 308. 8) Beilstein, ibid. **179**, 284. 9) Claus und Thiel, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 948. 10) Claus und Pfeifer, ibid. **5**, 658; **6**, 721.

β-Dichlorbenzoësäure, (3:6), entsteht beim Erhitzen von Orthochlorbenzoësäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat oder Kaliumdichromat [1]) und indem man das Amid der α-Chloramidobenzoësäure durch Chlor ersetzt [2]). Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 153·5⁰ schmelzen (Lellmann und Klotz) und sich in etwa 1200 Theilen kalten Wassers lösen.

γ-Dichlorbenzoësäure (2:6) erhält man, neben den vorhergehenden Verbindungen, wenn man Dichlorbenzylchlorid mit Wasser auf 200^0 erhitzt; sie krystallisirt aus Weingeist in kleinen Nadeln, welche bei $126·5^0$ schmelzen [3]).

δ-Dichlorbenzoësäure (2:4), entsteht durch Oxydation des entsprechenden Dichlortoluols mit Salpetersäure und krystallisirt in langen biegsamen Nadeln, welche bei 158^0 schmelzen.

ε-Dichlorbenzoësäure (3:5), ist ebenso aus dem symmetrischen Dichlortoluol erhalten worden und bildet lange, bei 182^0 schmelzende Nadeln (Lellmann und Klotz).

Trichlorbenzoësäuren, $C_6H_2Cl_3.CO_2H$.

(320) α-Trichlorbenzoësäure, (2:4:6), entsteht durch Oxydation von α-Trichlortoluol [4]) und beim Erhitzen von α-Trichlorbenzylchlorid [5]) mit Wasser auf 260^0; sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 163^0 schmelzen.

β-Trichlorbenzoësäure ist aus dem entsprechenden Aldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten worden; sie schmilzt bei 129^0 [6]).

γ-Trichlorbenzoësäure, (3:4:5), erhält man durch Erhitzen von Chrysanissäure, $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H$, mit rauchender Salzsäure. Sie bildet feine Nadeln und schmilzt bei 203^0 [7]).

Tetrachlorbenzoësäure, $C_6HCl_4.CO_2H$.

Dieselbe erhielten Beilstein und Kuhlberg, indem sie Tetrachlorbenzylchlorid mit Wasser auf 280^0 erhitzten; sie schmilzt bei 187^0.

[1]) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. **179**, 285. [2]) Rack u. Wilkens, ibid. **222**, 201. [3]) Schultz, ibid. **187**, 269. [4]) Jannasch, ibid. **142**, 301. [5]) Beilstein und Kuhlberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 420. [6]) Seelig, ibid. **18**, 420. [7]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. **163**, 28.

Monobrombenzoësäuren, $C_6H_4Br.CO_2H$.

(321) Orthobrombenzoësäure stellte Griess zuerst aus Anthranilsäure oder Orthoamidobenzoësäure durch die Diazoreaction dar, untersuchte sie jedoch nicht näher[1]), was v. Richter that, welcher sie identisch fand mit der, die er durch die früher erwähnte Reaction (§. 316) aus Metabromnitrobenzol dargestellt hatte[2]). Zincke erhielt sie durch Kochen von Orthobromtoluol mit verdünnter Salpetersäure[3]); am besten wendet man statt letzterer eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat an[4]).

Sie ist in kaltem Wasser leichter löslich als ihre Isomeren und noch leichter löst sie sich in heissem Wasser, aus dem sie in langen Nadeln krystallisirt, welche bei 150° schmelzen und in Blättchen sublimiren.

Baryumorthobrombenzoat, $(C_7H_4BrO_2)_2Ba$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus Weingeist in langen Nadeln mit zwei Molecülen Alkohol.

Metabrombenzoësäure erhielt Peligot 1838 durch Einwirkung von Brom auf Silberbenzoat[5]), und Herzog 1842, indem er auf Benzoësäure mit Brom im Sonnenlichte einwirkte[6]). Die so dargestellte Verbindung war aber nicht rein. Wie Reinecke fand, lässt sich die reine Verbindung leicht durch Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser auf 100° erhalten[7]); ebenso entsteht sie aus Benzamid, neben wenig Bromanil, wenn man auf 120° erhitzt[8]):

$$C_6H_5.CO.NH_2 + Br_2 + H_2O = C_6H_4Br.CO_2H + NH_4Br.$$

Nach Hübner und Angerstein lässt sie sich auch nach Peligot's Methode gewinnen, wenn man trockenes Silberbenzoat der Einwirkung von Bromdämpfen im Sonnenlichte aussetzt[9]). Griess erhielt sie auch aus Metamidobenzoësäure[10]) und Sandmeyer aus Metabromanilin, welches er diazotirte und die Lösung in eine auf 90° erwärmte Lösung von Kaliumcuprobromid eintrug, wobei das Nitril entstand, welches er durch Kochen mit Natronlauge zersetzte[11]); Wroblewsky stellte sie durch Oxydation von Metabromtoluol dar[12]).

Metabrombenzoësäure ist sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 155°, sublimirt bei höherer Temperatur und siedet über 280°. Schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht Metoxybenzoësäure, neben wenig Salicylsäure und wahrscheinlich auch Paroxybenzoësäure.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 135, 121. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 464; 5, 428. [3]) Ibid. 7, 1502. [4]) Rhalis, Ann. Chem. Pharm. 198, 102. [5]) Ibid. 28, 246. [6]) Brandes, Arch. Pharm. 23, 16. [7]) Zeitschr. Chem. 1865, 116; 1869, 100. [8]) Friedburg, Ann. Chem. Pharm. 158, 26. [9]) Friedberg, ibid. 158, 2. [10]) Ibid. 117, 25. [11]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1495. [12]) Ann. Chem. Pharm. 168, 156.

Baryummetabrombenzoat, $(C_7H_4BrO_2)_2Ba + 4H_2O$, ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in kleinen, flachen Nadeln.

Parabrombenzoësäure wurde zuerst von Griess aus Paramidobenzoësäure erhalten [1]). Sie entsteht durch Oxydation von Parabromtoluol [2]), Parabromäthylbenzol [3]) u. s. w. mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure, sowie aus Parabromanilin vermittelst Weith's Reaction (§. 23) [4]). Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und löst sich schwer in kochendem Wasser, aus welchem sie in Blättchen krystallisirt. In Weingeist und Aether ist sie leicht löslich und scheidet sich daraus in kleinen Nadeln ab, welche bei 251° schmelzen.

Baryumparabenzoat, $(C_7H_4BrO_2)_2Ba$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Dibrombenzoësäuren, $C_6H_3Br_2CO_2H$.

	Br : Br		Schmelzpunkt
α)	3 : 4	Kleine Nadeln [5])	229 bis 230°
β)	2 : 3	Kleine Nadeln [6])	147°
γ)	3 : 5	Flache Nadeln [7])	213 bis 214°
δ)	2 : 5	Flache Nadeln [8])	153°
ε)	2 : 4	Nadeln oder Tafeln [9]) . .	168 bis 170°

Tribrombenzoësäuren, $C_6H_2Br_3 . CO_2H$.

		Schmelzpunkt
α)	Seideglänzende Nadeln [10]) . . .	234 bis 235°
β)	Kleine Nadeln [11])	195°
γ)	Nadeln [12])	186·5°
δ)	Nadeln [13])	178°

Pentabrombenzoësäure, $C_6Br_5 . CO_2H$. Wenn man Metabrombenzoësäure mit Brom und Wasser auf 150° erhitzt, so entsteht α-Tribrombenzoësäure, welche beim weiteren Erhitzen mit Brom über 200° in Pentabrombenzoësäure übergeht. Sie krystallisirt aus Weingeist in dünnen Blättchen oder langen, breiten Nadeln, welche unter Bräunung bei 234° bis 235° schmelzen (Reinicke).

1) Ann. Chem. Pharm. 135, 121. 2) Hübner, Ohly und Philipp, ibid. 143, 247. 3) Fittig und König, ibid. 144, 283. 4) Weith und Landolt, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 717. 5) Burghardt und Beutnagel, Ann. Chem. Pharm. 222, 184. 6) Beutnagel, ibid. 222, 105. 7) Beilstein und Geitner, ibid. 139, 4; Neville und Winther, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 970. 8) Holzapfel, Ann. Chem. Pharm. 222, 107. 9) Neville und Winther. 10) Reinecke, Zeitschr. Chem. 1869, 110. 11) Smith, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1706. 12) Volbrecht, ibid. 10, 1708. 13) Lawrie, ibid. 10, 1705.

Monojodbenzoësäuren, $C_6H_4J.CO_2H$.

(322) Orthojodbenzoësäure erhielten Griess und Richter aus Anthranilsäure und letzterer auch aus Metajodnitrobenzol. Kekulé stellte sie durch Oxydation von Orthojodtoluol mit verdünnter Salpetersäure dar. Sie ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche bei 157° schmelzen und leicht sublimiren. Schmilzt man sie mit Kali, so entsteht Salicylsäure.

Metajodbenzoësäure ist von Griess, Lunge und Hübner und von Grothe aus Metamidobenzoësäure dargestellt worden. Sie entsteht auch, wenn man Benzoësäure mit Kaliumjodat und verdünnter Schwefelsäure erhitzt und durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Natriumbenzoat. Sie bildet Blättchen oder Nadeln, welche bei 186° bis 187° schmelzen; beim Erhitzen mit Kalilauge geht sie in Metoxybenzoësäure und mit Ammoniak in Metamidobenzoësäure über.

Parajodbenzoësäure wurde von Griess[1]) aus Paramidobenzoësäure und von Körner[2]) durch Oxydation von Parajodtoluol erhalten. Sie krystallisirt in Blättchen, welche bei 256° schmelzen[3]). Nach Beran lässt sie sich durch Umkrystallisiren nicht vollständig reinigen, was aber durch Sublimation gelingt; man erhält so Blätter, welche bei 265° bis 266° schmelzen[4]).

Monofluorbenzoësäuren, $C_6H_4F.CO_2H$.

(323) Dieselben entstehen, indem man die Amidobenzoësäuren in Weingeist löst und salpetrige Säure einleitet, wobei Diazoamidobenzoësäuren entstehen, welche beim Erwärmen mit rauchender Flusssäure in Fluorbenzoësäuren und fluorwasserstoffsaure Amidobenzoësäuren zerfallen[5]):

$$\begin{matrix} N.C_6H_4.CO_2H \\ \| \\ N.NH.C_6H_4.CO_2H \end{matrix} + HF = C_6H_4F.CO_2H + NH_2.C_6H_9.CO_2H + N_2.$$

Noch einfacher erhält man sie aus den schwefelsauren Diazobenzoësäuren (§. 316).

Man kann sie einem Hunde in täglichen Dosen von 5 g, ohne ihm zu schaden, geben; im Urin erscheinen sie dann als Fluorhippursäuren, $C_9H_8FNO_3$[6]). Dieselben krystallisiren in Nadeln oder Prismen.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 522. [2]) Zeitschr. Chem. 1868, 327. [3]) Schmidt und Schultz, Ann. Chem. Pharm. **207**, 333. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 137. [5]) Schmitt und v. Gehren, Journ. prakt. Chem. [2] **1**, 394; Paternò und Oliveri, Gaz. chim. 1882, 95. [6]) Coppola, ibid. **13**, 521.

Orthofluorbenzoësäure krystallisirt in feinen Nadeln, ist leicht in Weingeist und leichter in heissem Wasser löslich als ihre Isomeren und schmilzt bei 117° bis 118°.

Orthofluorhippursäure schmilzt bei 121·5°.

Metafluorbenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in breiten, glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln oder Blättern, welche bei 123° bis 124° schmelzen.

Metafluorhippursäure schmilzt bei 152° bis 153°.

Parafluorbenzoësäure gleicht der Metaverbindung und schmilzt bei 180° bis 181°. Diese Verbindung wurde zuerst von Schmitt und v. Gehren aus gewöhnlicher Amidobenzoësäure erhalten und daher als Metafluorbenzoësäure betrachtet. Wahrscheinlich enthielt ihre Amidosäure die Paraverbindung beigemischt. Die Fluorbenzoësäure krystallisirt nach ihnen in schiefrhombischen Prismen, welche eigenthümlich süss schmecken und bei 182° schmelzen.

Durch Destillation mit Kalk liefert sie Phenol, was Schmitt und v. Gehren für Fluorbenzol hielten; nebenbei entsteht noch eine hochsiedende Verbindung, welche wahrscheinlich hauptsächlich aus Diphenyloxid besteht [1]:

$$(C_6H_4F.CO_2)_2Ca + 2Ca(OH)_2 = 2C_6H_5.OH + CaF_2 + 2CaCO_3.$$

Parafluorhippursäure schmilzt bei 161·5°.

Difluorbenzoësäure, $C_6H_3F_2.CO_2H$, entsteht neben Chromifluorid, wenn man Benzoësäure mit Fluorhexchlorid behandelt. Sie ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem nur wenig, aber leichter in heissem Benzol löslich und sublimirt schwieriger als Benzoësäure, in weissen, flachen Nadeln, welche bei 232° schmelzen.

Calciumdifluorbenzoat, $(C_6H_3F_2.CO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in Büscheln von glänzend weissen Nadeln, welche sich bei 15° in 200 Theilen Wasser lösen [2].

Nitrosubstitutionsproducte der Benzoësäure.

(324) Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtsäure erhielt Plantamour 1839, neben Benzaldehyd, eine an Sauerstoff sehr reiche Säure, der er keinen Namen gab, weil er sie erst näher untersuchen und sich überzeugen wollte, ob sie sich keiner der bis jetzt bekannten Säuren anreihen liesse. Die Analyse führte zur Formel $C_{13}H_{10}O_9$, womit der Gehalt des Silbers im Silbersalze stimmte [3].

Im nächsten Jahre fand Mulder, dass durch Einwirkung von

[1] Paternò u. Oliveri, Gaz. chim. **13**, 533. [2] Jackson u. Hartshorn, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1993. [3] Ann. Chem. Pharm. **30**, 348.

Salpetersäure auf Benzoësäure, Zimmtsäure und Zimmtöl die Nitrobenzinsäure entsteht, deren richtige Zusammensetzung er feststellte und ihr die Formel $C_{14}H_8O_4 + N_2O_3 + H_2O$ gab, wonach sie eine Verbindung von salpetriger Säure mit einem organischen Körper wäre, welche zwei Atome Wasserstoff weniger und ein Atom Sauerstoff mehr als Benzoësäure enthielte. Er fand sie identisch mit Plantamour's Säure, welcher den Stickstoffgehalt übersehen hatte [1]).

Dieselbe Säure wurde von Blyth und Hofmann durch Destillation von Styrol (Phenyläthylen) mit starker Salpetersäure erhalten [2]); Abel fand Nitrobenzoësäure unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf Cumol (Isopropylbenzol) [3]) und Blumenau erhielt sie so aus Drachenblut [4]).

Die beim Nitriren von Benzoësäure erhaltene Nitrobenzoësäure wurde zunächst von Zinin [5]), Gerland [6]), Voit [7]) und Ernst [8]) weiter untersucht; letztere drei gaben Vorschriften für ihre Darstellung.

Schon 1843 hatten Glénard und Boudault gefunden, dass durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das aus Drachenblut erhaltene Dracyl (Toluol) die Nitrodracylsäure, $C_8H_6(NO_2)O_2$, entsteht, von der Gerhardt vermuthete, dass sie Nitrobenzoësäure sei [9]). Wilbrand und Beilstein zeigten, dass dieselbe nicht identisch, sondern isomer mit letzterer ist, und dass sich dabei eine andere Säure in kleiner Menge bildet, welche gewöhnliche Nitrobenzoësäure zu sein schien [10]). Zu gleicher Zeit wurde sie von Fischer erhalten, welcher sie Paraoxybenzoësäure nannte [11]), während die aus Benzoësäure erhaltene Orthonitrobenzoësäure genannt wurde, bis man sie als zur Metareihe gehörig erkannte (§. 30).

Die dritte isomere, jetzt als Orthonitrobenzoësäure bezeichnete Verbindung, wurde zuerst von Radziswesky aus Phenylessigsäure erhalten, aber für gewöhnliche Nitrobenzoësäure angesehen [12]). Beilstein und Kuhlberg stellten dann die Orthosäure aus Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) dar [13]) und vermutheten, dass Radziswesky's Säure damit identisch sei, was Pirogow bestätigte [14]).

Griess erkannte zuerst, dass beim Nitriren der Benzoësäure sich nicht nur Metanitrobenzoësäure, sondern auch ihre Isomeren bilden; aus 4000 g Benzoësäure erhielt er, neben dem Hauptproducte, 347 g Orthonitrobenzoësäure und 35 g Paranitrobenzoësäure [15]), während nach Widnmann sich etwa 25 Procent Orthonitrobenzoësäure vom Gewichte der Benzoësäure bilden [16]).

1) Ann. Chem. Pharm. **34**, 297. 2) Ibid. **53**, 304. 3) Ibid. **63**, 308. 4) Ibid. **67**, 313. 5) Journ. prakt. Chem. **36**, 93. 6) Ann. Chem. Pharm. **86**, 143; **91**, 185. 7) Ibid. **99**, 100. 8) Zeitschr. Chem. 1860, 477. 9) Ann. Chem. Pharm. **48**, 343. 10) Ibid. **126**, 255; **128**, 257. 11) Fischer, ibid. **127**, 137. 12) Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 648. 13) Ann. Chem. Pharm. **163**, 121. 14) Ibid. **163**, 140. 15)) Ibid. **166**, 129; Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1868. 16) Ann. Chem. Pharm. **193**, 223.

Die älteren Forscher hatten übrigens die drei Nitrobenzoësäuren schon unter den Händen und zwar wahrscheinlich häufig die eine oder andere vorwiegend, was sich aus Folgendem ergiebt.

Toluol, Cymol, Styrol, Zimmtöl und Zimmtsäure werden von verdünnter Salpetersäure zu Benzoësäure oxydirt, welche durch die concentrirte Säure in die Nitrobenzoësäuren übergeführt wird. Toluol wird durch starke Salpetersäure in die drei isomeren Nitrotoluole verwandelt, von denen die Paraverbindung vorherrscht und die Metaverbindung nur in kleiner Menge entsteht (§. 318), während beim Nitriren von Benzoësäure die Metanitrobenzoësäure das Hauptproduct bildet und die Paraverbindung immer nur in kleiner Menge auftritt. Concentrirte Salpetersäure führt Zimmtsäure und wahrscheinlich auch Styrol und Cumol in Para- und Orthonitroverbindungen über, möglicher Weise entstehen dabei auch die Metaverbindungen in kleiner Menge. Alle diese Nitrokohlenwasserstoffe sowohl als die Nitrozimmtsäuren liefern bei der Oxydation die entsprechenden Nitrobenzoësäuren.

Welche von diesen nun früher, wenigstens vorwiegend erhalten wurden, hing jedenfalls in erster Linie von der Concentration der angewandten Salpetersäure ab. Die aus Zimmtsäure und Styrol gewonnene Nitrobenzoësäure bestand wohl aus einem Gemische der Para- und Orthosäure; ebenso wohl die aus Drachenblut und Cumol erhaltene, welche mit rauchender Salpetersäure dargestellt wurde. Nebenbei konnten dieselben auch Dinitrobenzoësäuren und Styphninsäure enthalten, welche ebenfalls durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoësäure entsteht.

Mononitrobenzoësäuren, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$.

(325) Orthonitrobenzoësäure. Um dieselbe darzustellen, wird das durch Nitriren von Benzoësäure erhaltene Gemisch in die Baryumsalze verwandelt, von denen man das Baryumorthonitrobenzoat leicht in schönen Krystallen erhalten kann, welche man mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt [1]).

Orthonitrobenzoësäure gewinnt man auch leicht, wenn man Orthonitrotoluol längere Zeit mit einer Lösung von Kaliumpermanganat kocht [2]). Man kann auch vortheilhaft das rohe Nitrotoluol anwenden, da sich der grössere Theil der schwer löslichen Paranitrobenzoësäure leicht abscheiden lässt. Aus der Mutterlauge stellt man die Baryumsalze dar und trennt dieselben, wie unten angegeben [3]).

Orthonitrobenzoësäure löst sich bei 16·5⁰ in 100 Theilen Wasser; in heissem ist sie leichter löslich und krystallisirt daraus in grossen,

[1]) Widnmann, Ann. Chem. Pharm. **193**, 202. [2]) Widnmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 392. [3]) Monnet, Reverdin und Nölting, ibid. **12**, 443.

farblosen Nadeln. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung wird sie in asymmetrischen Tafeln oder Prismen erhalten. Sie schmilzt bei 147° und schmeckt, wie auch ihre Salze, intensiv süss.

Baryumorthonitrobenzoat, $(C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten aus Wasser, in welchem es leichter löslich ist, als die Säure, in grossen, honiggelben, asymmetrischen Tafeln, welche über Schwefelsäure verwittern.

Aethylorthonitrobenzoat, $C_6H_4(NO_2)CO_2.C_2H_5$, bildet trikline Krystalle, welche bei 30° schmelzen.

Orthonitrobenzoylchlorid, $C_6H_4(NO_2)COCl$, ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt und sich beim Erhitzen zersetzt. Erhitzt man es mit Silbercyanid, so entsteht das Nitril der Nitrophenylglyoxylsäure, welche durch Reduction in Isatin, ein Oxydationsproduct des Indigos, übergeht[4]).

Orthonitrobenzonitril, $C_6H_4(NO_2)CN$. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Orthonitrobenzoylchlorid entsteht Orthonitrobenzamid, $C_6H_4(NO_2)CO.NH_2$, das in langen, bei 174° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen mit Phosphorpentoxid in das Nitril übergeht[5]). Man erhält es auch synthetisch aus Orthonitranilin, indem man es mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Verbindung in eine fast siedende Lösung von Kupfersulfat und Kaliumcyanid eingiesst[6]):

$$2\,C_6H_4(NO_2)N_2Cl + Cu_2(CN)_2 = 2\,C_6H_4(NO_2)CN + N_2 + Cu_2Cl_2.$$

Es krystallisirt in schönen Nadeln, welche leicht in Weingeist und heissem Wasser löslich sind, bei 109° und bei stärkerem Erhitzen sublimiren.

(326) Metanitrobenzoësäure erhält man am besten, indem man ein inniges Gemisch von einem Theile vorher geschmolzener und fein gepulverter Benzoësäure und zwei Theilen Salpeter in drei bis vier Theile Schwefelsäure unter gutem Umrühren einträgt und dann so lange erhitzt, bis sich die Nitrobenzoësäuren als ölige Schichte ausgeschieden haben[1]). Dieselben enthalten bei gut geleiteter Operation keine oder nur wenig unveränderte Benzoësäure. Sollte dieselbe in grösserer Menge vorhanden sein, so entfernt man sie durch Destillation mit Wasser, erhitzt das Product mit 20 Theilen Wasser zum Sieden und neutralisirt mit Baryumhydroxid. Beim Erkalten krystallisirt Baryummetanitrobenzoat aus. Die Mutterlauge wird eingedampft und der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgezogen, welches

[1]) Claissen u. Shadwell, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 350. [2]) Bärthlein, ibid. 10, 1713. [3]) Sandmeyer, ibid. 18, 1492. [4]) Ernst, loc. cit.; Leo Liebermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 862; Widnmann, Ann. Chem. Pharm. 193, 216.

Baryumorthonitrobenzoat aufnimmt und das man beim Verdunsten in Krystallen erhält. Aus dem Rückstande erhält man durch Auflösen in 20 Theilen kochenden Wassers und Erkalten wieder Krystalle von Baryummetanitrobenzoat, während die Baryumsalze der Paranitrobenzoësäure, von noch vorhandener Benzoësäure und gebildeter Styphninsäure in Lösung bleiben.

Metanitrobenzoësäure löst sich bei 16·5° in 425 und bei 100° in 10 Theilen Wasser; beim Erkalten scheidet sie sich in Blättchen ab; aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in monoklinen Tafeln, welche bei 140° bis 141° schmelzen; beim langsamen Erkalten erniedrigt sich der Schmelzpunkt auf 135° bis 136°, erhöht sich aber wieder nach einiger Zeit, oder wenn man die geschmolzene Säure rasch erkalten lässt (Widnmann). Charakteristisch ist, dass sie unter heissem Wasser schmilzt; über 100° fängt sie an zu sublimiren; ihr Dampf reizt zum Husten.

Natriummetanitrobenzoat, $C_6H_4(NO_2)CO_2Na + 3H_2O$, krystallisirt in grossen, derben, farblosen oder gelblichen Tafeln, und eignet sich zur Reinigung der rohen Säure [1]).

Baryummetanitrobenzoat, $(C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in dünnen Prismen, welche in Wasser schwerer löslich als die freie Säure sind.

Aethylmetanitrobenzoat, $C_6H_4(NO_2)CO_2.C_2H_5$, hat man durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Lösung der Säure, durch die von Alkohol auf ihr Chlorid und durch Nitriren von Aethylbenzoat gewonnen. Es entsteht auch, wenn man Aethylnitrat und Benzoësäure in ätherischer Lösung mit Schwefelsäure zusammenbringt [2]) und krystallisirt in monoklinen Prismen, welche bei 41° schmelzen und aromatisch riechen. Es siedet bei 298° und zerfällt beim Erhitzen mit Brom auf 170° bis 200° Bromäthylen und Metanitrobenzoësäure [3]).

Metanitrobenzoylchlorid, $C_6H_4(NO_2)COCl$, krystallisirt in diamantglänzenden Pyramiden oder langen feinen Prismen, welche bei 33° bis 34° schmelzen [4]) und ähnlich wie Benzoylchlorid riechen.

Metanitrobenzamid, $C_6H_4(NO_2)CO.NH_2$, bildet gelbe, monokline Nadeln und schmilzt bei 140° bis 142°.

Metanitrohippursäure, $C_6H_4(NO_2)CO.NH.CH_2.CO_2H$, wurde 1851 von Bertagnini erhalten, indem er mehrere Tage jedesmal 6 g Nitrobenzoësäure einnahm und die Nitrohippursäure aus dem sehr sauren Harn isolirte. Er erhielt sie dann auch, indem er Hippursäure in kalter rauchender Salpetersäure löste und Schwefelsäure zusetzte. Sie krystallisirt aus Weingeist in seideglänzenden Nadeln, welche bei 162° schmelzen.

1) Hübner, Ann. Chem. Pharm. 222, 72. 2) Fittica, Journ. prakt. Chem. [2] 17, 221. 3) Naumann, Ann. Chem. Pharm. 133, 202. 4) Claissen u. Thompson, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1943.

Kochende rauchende Salzsäure spaltet sie in Glycocoll und Nitrobenzoësäure [1]).

Metanitrobenzonitril, $C_6H_4(NO_2)CN$, erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentoxid oder Phosphorchlorid auf das Amid, sowie durch Nitriren von Benzonitril und synthetisch aus Metanitroanilin analog der Orthoverbindung. Es krystallisirt in Nadeln, welche bei 117° bis 118° schmelzen [2]).

(327) Paranitrobenzoësäure erhält man durch Oxydation von Paranitrotoluol mit starker Salpetersäure (Beilstein und Wilbrand; Fischer), mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure [3]) oder mit Kaliumpermanganatlösung [4]).

Sie löst sich bei 17° in 1200 und bei 100°, ohne zu schmelzen, in 140 Theilen Wasser, leichter in Weingeist und krystallisirt in gelblich weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 238° schmelzen und in Nadeln sublimiren.

Baryumparanitrobenzoat, $(C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt in gelben, durchsichtigen, monoklinen Prismen, welche sich in 250 Theilen kalten und 8 Theilen kochenden Wassers lösen. Mit Baryumbenzoat bildet es das wasserfreie Doppelsalz, $(C_6H_5.CO_2)_2Ba + (C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Ba$, welches in grossen, farblosen bis bräunlichen, linsenförmigen Aggregaten krystallisirt. Auch das Calciumsalz, sowie Calciummetanitrobenzoat vereinigen sich mit Calciumbenzoat zu Doppelsalzen [5]).

Aethylparanitrobenzoat, $C_6H_4(NO_2)CO_2.C_2H_5$, bildet trikline Blättchen, welche bei 57° schmelzen und durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak in Paranitrobenzamid, $C_6H_4(NO_2)CO.NH_2$, übergehen, das in Nadeln krystallisirt und bei 197° bis 198° schmilzt.

Paranitrobenzoylchlorid, $C_6H_4(NO_2)COCl$, siedet unter 105 mm Druck bei 202° bis 205° und krystallisirt aus Ligroïn in feinen Nadeln, welche bei 75° schmelzen [6]).

Paranitrobenzonitril, $C_6H_4(NO_2)CN$, erhält man durch Erhitzen des Amids mit Phosphorpentoxid [7]), sowie, wenn man Paranitroanilin diazotirt und die Lösung in eine auf 90° erwärmte Lösung von Kaliumcuprocyanid in Kaliumcyanid unter Umrühren eingiesst [8]). Es krystallisirt aus Weingeist in Blättern und sublimirt beim Erhitzen in langen, federförmigen Krystallen, welche bei 147° schmelzen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **78**, 100; Schwanert, ibid. **112**, 69; Conrad, Journ. prakt. Chem. [2] **15**, 254. [2]) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. **146**, 336; Engler, ibid. **149**, 297; Schöppf, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1063. [3]) Beilstein u. Geitner, Ann. Chem. Pharm. **139**, 335; Körner, Zeitschr. Chem. 1869, 635; Rosenstiehl, ibid. 1869, 701. [4]) Michael u. Norton, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 580. [5]) Salkowsky, ibid. **9**, 24; **10**, 1257. [6]) Gevekoht, Ann. Chem. Pharm. **221**, 335. [7]) Fricke, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1322. [8]) Sandmeyer, ibid. **18**, 1492.

Paranitrohippursäure, $C_6H_4(NO_2)CO.NH.CH_2.CO_2H$, entsteht neben Paranitrobenzoësäure beim Durchgange von Paranitrotoluol durch den Organismus des Hundes und findet sich im Urin mit Harnstoff verbunden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in orangerothen Prismen, welche bei 129° schmelzen [1]).

Angebliche Isomerien der drei Nitrobenzoësäuren. Mills gab schon vor längerer Zeit an, dass vier Mononitrobenzoësäuren existirten, und Fittica behauptet sogar, ausser den drei oben beschriebenen noch fünf neue Isomeren dargestellt zu haben, die sich von ihnen durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden und von denen drei sich durch ihre citronengelbe Farbe auszeichnen. Er erhielt dieselben „durch eigenthümliche Kunstgriffe, die wesentlich darin bestanden, dass er alle von anderen Chemikern bewährt gefundenen Reinigungsmethoden auf das Sorgfältigste vermied" [2]). Die Untersuchungen Anderer haben gezeigt, dass dieselben nicht existiren [3]); die Nitrobenzoësäuren theilen mit der Benzoësäure die Eigenschaft, dass geringe Beimischungen den Schmelzpunkt und andere Eigenschaften bedeutend verändern. Nun bilden sich beim Nitriren der Benzoësäure, ausser den drei Mononitrosäuren, auch Dinitrobenzoësäuren in geringer Menge; ferner enthält das Product noch etwas Benzoësäure und Styphninsäure (Trinitroresorcin), dem es seine gelbe Farbe verdankt.

Bodewig fand, dass drei von Fittica's neuen Säuren unreine Metanitrobenzoësäure sind, die er daraus durch Umkrystallisation erhielt; die zwei anderen gaben keine messbaren Krystalle; ferner beobachtete er, dass diese Säure ausser der stabilen Form in zwei labilen existirt, die ebenfalls im monoklinen Systeme krystallisiren und deren Axenelemente, obwohl sie Aehnlichkeit haben, doch verschieden von der stabilen Form sind. Ihre Krystalle trüben sich bald, indem sie wohl in letztere Modification übergehen, was bei einer der labilen Form schon stattfindet, wenn die Krystalle in der Mutterlauge bleiben. Ihre Identität wies er ferner nach, indem er sie in den Aethyläther verwandelte [4]). Fittica's Säuren existiren demnach ebenso wenig, als die der Benzoësäure isomere Salylsäure (§. 290).

Dinitrobenzoësäuren, $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$.

(328) Die beigefügten Zahlen bezeichnen die Stellung der Nitroxyle, wenn die des Carboxyls 1 ist.

[1]) Jaffé, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1673. [2]) Kekulé, Lehrb. organ. Chem. 3, 554. [3]) Erlenmeyer u. Widnmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 392; Griess, ibid. 8, 526; Ladenburg, ibid. 8, 535 und 853; Salkowsky, ibid. 8, 636; Liebermann, ibid. 10, 1036; Claus, ibid. 13, 891; Fittica, ibid. 13, 1537. [4]) Ibid. 12, 1983; Zeitschr. Kryst. 4, 58.

α-Dinitrobenzoësäure, (2:5), erhielt Griess, neben den zwei folgenden und Styphninsäure, durch Erhitzen von einem Theile Orthonitrobenzoësäure mit zehn Theilen eines Gemisches gleicher Mengen rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure [1]). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in Prismen ab; aus der heiss gesättigten Lösung fällt sie als gelbliches Oel aus, welches zu nadelförmigen Krystallen erstarrt, die bei 177° schmelzen. Von Zinn und Salzsäure wird sie zu α-Diamidobenzoësäure reducirt.

Baryum-α-Dinitrobenzoat, $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]Ba + 4H_2O$, bildet längliche, sechsseitige Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich sind.

β-Dinitrobenzoësäure, (2:4), entsteht auch durch Oxydation des gewöhnlichen Dinitrotoluols mit rauchender Salpetersäure [2]) und Nitriren von Paranitrobenzoësäure [3]). Sie schmilzt in heissem Wasser und krystallisirt daraus in langen, glänzenden, spröden Nadeln, oder beim freiwilligen Verdunsten in grossen rhombischen Tafeln oder Prismen, welche bei 179° schmelzen und bitter schmecken. Zinn und Salzsäure verwandeln sie, unter Abspaltung von Kohlendioxid, in Metadiamidobenzol.

Baryum-β-Dinitrobenzoat, $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Ba + 3H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in weissen, rhombischen oder sechsseitigen Tafeln.

γ-Dinitrobenzoësäure, (2:6), ist in kochendem Wasser sehr reichlich löslich und krystallisirt in feinen, verfilzten, weissen Nadeln, welche bei 202° schmelzen und wie ihre Isomeren sehr bitter schmecken. Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlendioxid und Metadinitrobenzol, und bei der Reduction liefert sie sofort Metadiamidobenzol.

Baryum-γ-Dinitrobenzoat, $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Ba + 2H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln.

δ-Dinitrobenzoësäure, (3:5). Die gewöhnliche Dinitrobenzoësäure wurde schon von Cahours dargestellt [4]); man erhält sie durch Erhitzen von Benzoësäure [5]) oder Metanitrobenzoësäure [6]) mit Salpeterschwefelsäure, sowie durch Oxydation des symmetrischen Dinitrotoluols mit Chromsäure [7]) oder Salpetersäure (Hübner).

Um sie darzustellen löst man 20 g Benzoësäure in 180 g concentrirter Schwefelsäure, setzt ein Drittel des Volums rauchender Salpetersäure hinzu und erhitzt während vier Stunden beinahe zum Kochen, worauf man in zwei Raumtheile kaltes Wasser giesst. Die Ausbeute beträgt 30 g [8]).

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1223. [2]) Tiemann und Judson, ibid. **3**, 223; Wurster, ibid. **7**, 148. [3]) Claus und Halberstadt, ibid. **13**, 815; Stromeyer, Ann. Chem. Pharm. **222**, 79. [4]) Ibid. **69**, 241. [5]) Michler, ibid. **175**, 152. [6]) Muretow, Zeitschr. Chem. 1870, 641. [7]) Städel, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 902. [8]) Hübner, Ann. Chem. Pharm. **222**, 72.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, quadratischen Tafeln und aus Weingeist in Prismen, welche bei 204° bis 205° schmelzen und in Nadeln sublimiren. Bei der Reduction liefert sie δ-Amidobenzoësäure. Ihre Salze verpuffen heftig beim Erhitzen.

Baryum-δ-Dinitrobenzoat, $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Ba + H_2O$, bildet kleine, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle (Hübner).

ε-Dinitrobenzoësäure, (3:4), entsteht neben der β-Säure durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Paranitrobenzoësäure. Sie schmeckt intensiv bitter, ist schwer in kaltem Wasser löslich, schmilzt unter heissem und krystallisirt daraus in sternförmigen Gruppen, welche bei 161° schmelzen, bei höherer Temperatur sublimiren und beim Erhitzen auf Platinblech heftig verpuffen[1].

Baryum-ε-Dinitrobenzoat, $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Ba + 4H_2O$, bildet eine weisse, strahlige Masse.

Trinitrobenzoësäure, $C_6H_2(NO_2)_3CO_2H$.

(329) Diese Verbindung entsteht, wenn man Trinitrotoluol wochenlang mit rauchender Salpetersäure auf 100° erhitzt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Prismen, schmilzt bei 190° und sublimirt bei höherer Temperatur[2].

Chlornitrobenzoësäuren, $C_6H_3Cl(NO_2)CO_2H$.

	$Cl:NO_2$		Schmelzpunkt
α)	2:5	Seideglänzende Nadeln oder rhomb. Tafeln[3]	164—165°
β)	3:6	Prismen[4]	137—138°
γ)	3:2	Lange, dünne Nadeln oder sechsseitige Tafeln[5]	235°
δ)	3:5	Kleine Nadeln[6]	147°
ε)	4:3	Kleine Nadeln[7]	179—180°
ζ)	2:4	Leicht lösliche Krystalle[8]	136—137°

Von diesen sind die drei ersten durch Nitriren der Ortho- und Metachlorbenzoësäure erhalten worden. Die vierte Säure wurde aus der entsprechenden Amidonitrobenzoësäure und die fünfte durch Nitriren von Parachlorbenzoësäure dargestellt; dieselbe, wie auch die letzte hat man

[1]) Claus u. Halberstadt, Ann. Chem. Pharm. **13**, 815. [2]) Tiemann und Judson, ibid. **3**, 224. [3]) Kekulé, ibid. **117**, 135; Hübner, Zeitschr. Chem. 1866, 614; Hübner und Biedermann, Ann. Chem. Pharm. **147**, 263; Wilkens und Rack, ibid. **222**, 192. [4]) Ulrich, ibid. **222**, 95. [5]) Ibid. [6]) Grube, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1703. [7]) Hübner und Biedermann; Raveill, Ann. Chem. Pharm. **222**, 182. [8]) Wachendorff, ibid. **185**, 275.

durch Oxydation der entsprechenden Chlornitrotoluole gewonnen. Da die ζ-Säure bei derselben Temperatur schmilzt, wie die β-Säure, so hielt man sie für identisch, was nicht der Fall ist, da die ζ-Säure aus Paranitrotoluol abstammt und in Orthochlorbenzoësäure übergeführt worden ist.

Bromnitrobenzoësäuren, $C_6H_3Br(NO_2)CO_2H$.

	$Br:NO_2$		Schmelzpunkt
α)	2 : 5	Lange Nadeln [1]	177—178°
β)	3 : 6	Monokline Prismen [2]	140—141°
γ)	3 : 2	Monokline Krystalle [3]	250°
δ)	4 : 3	Kleine Blättchen oder Nadeln [4]	199°
ε)	3 : 5	Lange Nadeln oder dünne, sechss. Tafeln [5] .	161°
ζ)	2 : 4	Lange Nadeln [6]	163—164°

Die erste entsteht beim Nitriren von Orthobrombenzoësäure, sowie durch Oxydation des entsprechenden Bromnitrotoluols und liefert δ-Dibrombenzoësäure, wenn das Nitroxyl durch Brom ersetzt wird. Die zwei folgenden sind aus Metabrombenzoësäure erhalten worden und gehen beide durch Reduction in Anthranilsäure über (§. 37). Die δ-Säure ist aus Parabrombenzoësäure und aus Metanitrobromtoluol, die ε-Säure aus der entsprechenden Amidonitrobenzoësäure und die ζ-Säure durch Oxydation des entsprechenden Bromnitrotoluols erhalten worden.

Jodnitrobenzoësäuren, $C_6H_3J(NO_2)CO_2H$.

	$J:NO_2$		Schmelzpunkt
α)	3 : 2	Schwer lösliche Krystalle [7]	235°
β)	3 : 6	Leicht löslich, schmilzt unter Wasser [8] . . .	179°
γ)	3 : 4	Leicht löslich, schmilzt nicht unter Wasser [9] .	192°
δ)	4 : 3	Leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser löslich [10]	210°

Die drei ersten entstehen beim Nitriren von Metajodbenzoësäure und die letzte aus Parajodbenzoësäure.

[1]) Burghard, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 560; Rahlis, Ann. Chem. Pharm. 198, 109; Scheufelen, ibid. 231, 181. [2]) Hübner, Ohly und Philipp, ibid. 143, 233; Hübner u. Mecker, Zeitschr. Chem. 1867, 565; Hübner und Petermann, Ann. Chem. Pharm. 149, 132; 222, 101. [3]) Ibid. [4]) Ibid.; Raveill, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1707; Ann. Chem. Pharm. 222, 177; Scheufelen. [5]) Hesemann und Köhler, ibid. 222, 166. [6]) Scheufelen. [7]) Cunze und Hübner, ibid. 135, 106; Grothe, Journ. prakt. Chem. [2] 18, 324. [8]) Ibid. [9]) Ibid. [10]) Glassner, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 562.

Monamidobenzoësäuren, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$.

(330) Orthoamidobenzoësäure. In seiner Abhandlung über das Anilin erwähnte Fritzsche bereits, dass sich bei der ersten Einwirkung von Kali auf Indigo eine eigenthümliche Säure bildet, welche er später rein erhielt, als er statt des rohen Indigos das darin enthaltene Indigoblau anwandte. Er stellte ihre Formel fest und fand dieselbe bestätigt durch die merkwürdige Zersetzung, welche sie bei höherer Temperatur erleidet. „Die Anthranilsäure zerfällt nämlich, wenn man sie bis jenseits ihres Schmelzpunktes erhitzt, in sich gasförmig entwickelnde Kohlensäure und in Anilin[1]."

Liebig hielt diese Versuche für ganz besonders interessant, und ihre Bestätigung erschien ihm zur Festsetzung der Constitution des Indigos so wichtig und nothwendig, dass er weitere Versuche anstellte, welche die von Fritzsche bestätigten[2]. Zugleich fand er eine vortreffliche Methode zur Darstellung der Anthranilsäure, welche weiter unten beschrieben wird.

Gerland zeigte später, dass letztere isomer mit Benzaminsäure (Metamidobenzoësäure) ist[3].

Hübner und Petermann führten dann Benzoësäure in Antranilsäure über; durch Nitriren von Metabrombenzoësäure erhielten sie zwei isomere Nitrobrombenzoësäuren, $C_6H_3Br(NO_2)CO_2H$, welche beide durch freiwerdenden Wasserstoff in Anthranilsäure verwandelt werden (§. 37).

Einfacher erhält man sie durch Reduction von Orthonitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure[4]; aus der Lösung entfernt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff, verdampft das Filtrat zur Trockne, setzt überschüssiges Ammoniak zum Rückstande und säuert dann mit Essigsäure an. Der grösste Theil der Anthranilsäure krystallisirt aus; den Rest gewinnt man als Kupfersalz, wie unten angegeben ist.

Sandmeyer beobachtete, dass bei der Reduction der Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure fast die Hälfte in Salicylsäure überging[5].

Um sie aus Indigo darzustellen, wird derselbe fein gepulvert und mit der zehnfachen Menge starker Kalilauge zehn Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Zusatz kleiner Mengen von Braunstein gekocht. Man neutralisirt dann mit Schwefelsäure, entfernt das meiste Kaliumsulfat durch Krystallisation und verdunstet zur Trockne. Aus dem Rückstande zieht man mit Weingeist das Kaliumanthranilat aus, destillirt den Weingeist ab, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Kupferacetat oder Kupfersulfat, wobei man das Kupfersalz als hellgrünen

[1] Journ. prakt. Chem. **23**, 67; Ann. Chem. Pharm. **39**, 76. [2] Ibid. **39**, 91. [3] Ibid. **86**, 143. [4] Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **163**, 138. [5] Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1494.

Niederschlag erhält, den man mit Schwefelwasserstoff zersetzt [1]). Böttinger fand, dass Indigo, neben 28 Proc. Anthranilsäure, nur Ameisensäure als wohl charakterisirten Körper liefert [2]):

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2O + 4H_2O = 2C_7H_7NO_2 + 2CH_2O_2.$$

Orthoamidobenzoësäure löst sich in etwa 250 Theilen kalten Wassers, leichter in heissem und leicht in Weingeist. Die Lösung reagirt sauer, schmeckt süss und zeigt einen blauen Schiller, wenn die Säure rein ist. Sie krystallisirt in Blättchen oder beim langsamen Verdunsten in rhombischen Nadeln, schmilzt bei 145°, sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen, zerfällt aber bei der Destillation, am besten mit Glaspulver gemischt (Liebig) in Anilin und Kohlendioxid. Behandelt man sie aber mit Natriumamalgam und Wasser, so entstehen Benzoësäure und Ammoniak (Hübner und Petermann):

$$C_6H_4(NH_2)CO_2H + 2H = C_6H_5.CO_2H + NH_3.$$

Ihre Metallsalze krystallisiren meistens hübsch.

Salzsaure Orthoamidobenzoësäure, $C_7H_7NO_2$, HCl, ist leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich und krystallisirt in Nadeln oder vierseitigen Prismen, welche bei 191° schmelzen; ihre Lösung wird von Platinchlorid nicht gefällt.

Formorthoamidobenzoësäure, $2C_6H_4(NH.CHO)CO_2H + H_2O$, bildet sich beim Erhitzen von Orthamidobenzoësäure mit Ameisensäure und krystallisirt aus Chloroform in haarfeinen, verfilzten Nadeln, welche nach dem Trocknen eine leichte, sehr elektrische Masse bilden und bei 168° schmelzen. Erhitzt man sie mit Phosphorpentoxid, so bildet sich Phenylcarbamin (§. 129) [3]).

Acetorthoamidobenzoësäure, $C_6H_4(NH.C_2H_3O)CO_2H$, entsteht durch Oxydation von Acetorthotoluid mit Kaliumpermanganat [4]), sowie durch Erhitzen gleicher Molecüle Anthranilsäure und Essigsäureanhydrid [5]). Sie ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus Essigsäure in flachen, rhombischen Nadeln, welche bei 179° bis 180° schmelzen.

Diacetorthoamidobenzoësäure, $C_6H_4N(C_2H_3O)_2CO_2H$, erhält man beim Kochen von Anthranilsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und bildet Krystalle, welche bei 220° schmelzen (Bedson und King).

Benzorthoamidobenzoësäure, $C_6H_4(NH.CO.C_6H_5)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure und Oxydation von Benzoylorthotoluid. Sie krystallisirt aus Weingeist in langen Nadeln, welche bei 182° schmelzen [6]).

[1]) Hübner und Petermann, Ann. Chem. Pharm. 149, 142. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 269. [3]) v. Meyer und Bellmann, Journ. prakt. Chem. [2] 33, 24. [4]) Bedson u. King, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 263. [5]) Jackson, ibid. 14, 886. [6]) Brückner, Ann. Chem. Pharm. 205, 134.

Orthoamidobenzamid, $C_6H_4(NH_2)CO.NH_2$, bildet sich beim Auflösen von Anthranilcarbonsäure in wässerigem Ammoniak:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ N.CO_2H \end{matrix}\right. + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO.NH_2 \\ \\ NH_2 \end{matrix}\right. + CO_2.$$

Es krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen und aus Chloroform in grossen weissen Blättern, schmilzt bei 108° und siedet unter schwacher Zersetzung gegen 300°. Säuren oder Alkalien verwandeln es in Orthamidobenzoësäure [1]).

Orthoamidobenzonitril, $C_6H_4(NH_2)CN$, erhält man durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Orthonitrobenzonitril; es krystallisirt in gelblichen Nadeln, schmilzt bei 103° und bildet leicht lösliche Salze [2]).

(331) Anthranil, C_7H_5NO, entsteht durch Einwirkung von Zinn auf eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Eisessig und ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche eigenthümlich, durchdringend riecht, mit Wasserdampf flüchtig ist, bei 210° bis 215° zu sieden anfängt, wobei es sich zum grössten Theile zersetzt. An der Luft und am Lichte bräunt es sich und verharzt. Es ist eine sehr schwache Base; mit Quecksilberchlorid bildet es die Verbindung $C_7H_5NO + HgCl_2$, welche in feinen Nadeln krystallisirt und in Weingeist und heissem Wasser leicht löslich ist. Durch Erhitzen mit Kaliumchloridlösung wird sie in ihre Bestandtheile gespalten [3]).

Alkalien verwandeln das Anthranil in Anthranilsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ NH \end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO.OH \\ \\ NH_2 \end{matrix}\right. .$$

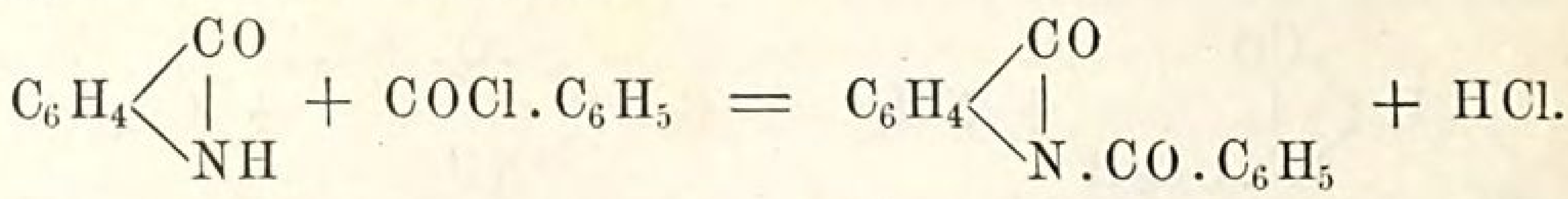
Beim Erwärmen mit Ammoniak und Eisenvitriol geht es in Orthoamidobenzaldehyd über, und erhitzt man es mit Chlorkohlensäureäther, so entsteht Anthranilcarbonsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ NH \end{matrix}\right. + COCl(OC_2H_5) = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ N.CO.OH \end{matrix}\right. + C_2H_5Cl.$$

Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche bei 230° in Kohlendioxid und Anthranil zerfallen. In verdünnter Natronlauge löst sie sich mit schön blauer Fluorescenz, welche bald verschwindet, indem sich Anthranilsäure bildet. Die Anthranilcarbonsäure wird auch durch Oxydation von Isatin erhalten und soll bei diesem ausführlicher beschrieben werden.

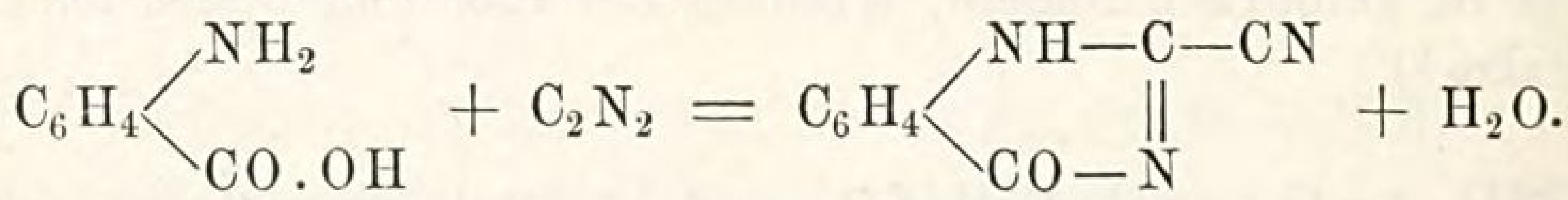
[1]) Kolbe, Journ. prakt. Chem. [2] 30, 475. [2]) Bärthlein, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1713. [3]) Friedländer u. Henriques, ibid. 15, 2105.

Benzoylanthranil bildet sich leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthranil:



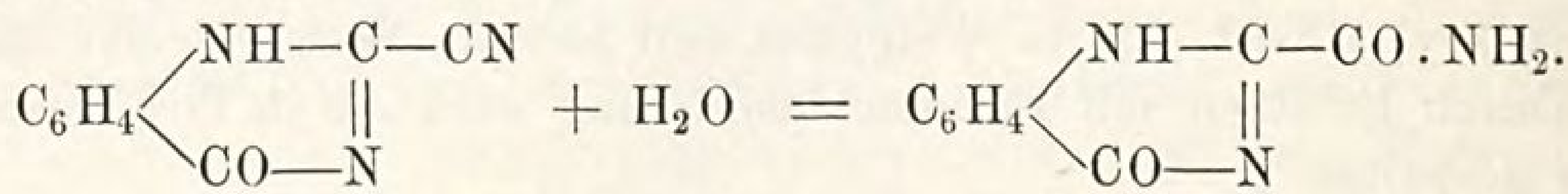
Dasselbe krystallisirt aus einem Gemische von Benzol und Ligroïn in langen Nadeln, welche bei 122° bis 123° schmelzen und beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien sich unter Bildung von Benzorthamidobenzoësäure lösen [1]).

Dicyanamidobenzoyl, $C_9H_5N_3O$, nennt Griess eine Verbindung, welche er beim Einleiten von Cyan in eine kalte, wässerige Lösung von Anthranilsäure erhielt:



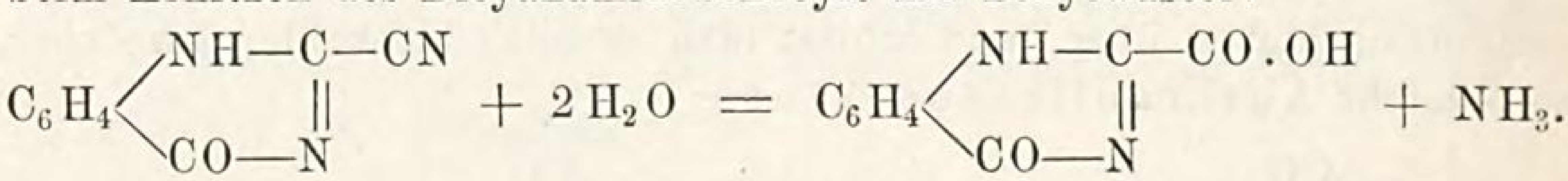
Es ist schwer in Wasser, ziemlich leicht in heissem Weingeist löslich und krystallisirt in kleinen gelblichen Prismen; obgleich es kein Carboxyl enthält reagirt es sauer und ist eine einbasische Säure [2]).

Carboxamidocyanamidobenzoyl, $C_9H_7N_3O_2$, entsteht, wenn man die vorhergehende Verbindung in einer geschlossenen Röhre mit starkem Ammoniak erhitzt:

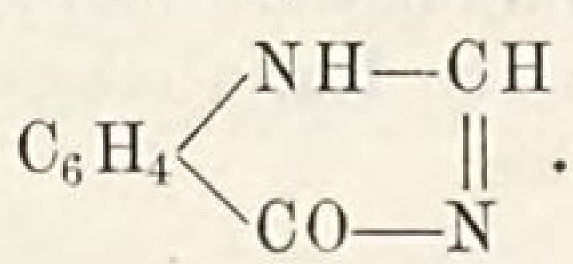


Es krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und aus Alkohol in Blättchen, reagirt sauer und bildet mit Basen Salze, wobei wohl der Wasserstoff des Imids durch Metall ersetzt wird.

Carboxylcyanamidobenzoyl, $2\,C_9H_6N_2O_3 + H_2O$, bildet sich beim Erhitzen des Dicyanamidobenzoyls mit Barytwasser:



Es krystallisirt in weissen Blättchen, die in kaltem Wasser und Weingeist schwer löslich sind und ist eine zweibasische Säure. Kocht man es mit Wasser oder Säuren oder erhitzt es für sich, so entweicht Kohlendioxid und es entsteht Carbimidamidobenzoyl, $C_8H_6N_2O_2$, welches aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, die bei 214° schmelzen. Es hat basische Eigenschaften; seine Constitution ist:



[1]) Friedländer und Wleügel, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2227.
[2]) Ibid. **11**, 1986 u. 2180.

Ausser diesen Verbindungen hat Griess noch verschiedene andere Abkömmlinge des Dicyanamidobenzoyls dargestellt [1]).

Aethoxylcyanamidobenzoyl, $C_{10}H_{10}N_2O_2$, entsteht, wenn man eine mit Cyan gesättigte, alkoholische Lösung von Anthranilsäure einige Zeit stehen lässt und dann verdunstet:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\ \\ CO.OH\end{array}\right. + C_2N_2 + HO.C_2H_5$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH-C-OC_2H_5\\ \qquad\;\; \| \\ CO-N\end{array}\right. + H_2O + HCN.$$

Es krystallisirt aus heissem Weingeist in Nadeln, schmilzt bei 173° und lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren [2]).

(332) Uramidobenzoyl, $C_8H_6N_2O_2$, entsteht beim Zusammenschmelzen von Anthranilsäure mit Harnstoff, sowie beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Salzsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH-C-OC_2H_5\\ \qquad\;\; \| \\ CO-N\end{array}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ \qquad\;\; | \\ CO-NH\end{array}\right. + HO.C_2H_5.$$

Es ist in Wasser und Weingeist schwer löslich, krystallisirt in glänzenden Blättchen, welche über 350° schmelzen, sich in Kalilauge lösen und durch Kohlendioxid wieder gefällt werden. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitrouramidobenzoyl, $C_8H_5(NO_2)N_2O_2$, das in honiggelben Prismen krystallisirt und durch Reduction in das schwerlösliche Amidouramidobenzoyl, $C_8H_5(NH_2)N_2O_2$, übergeht, welches gelbliche Nadeln bildet und dessen, ebenfalls schwerlöslichen Salze schön krystallisiren (Griess).

Orthouramidobenzoësäure, $C_8H_8N_2O_3$. Dieselbe, deren Anhydrid die vorhergehende Verbindung ist, entsteht durch die Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaure Orthoamidobenzoësäure [3]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\ \\ CO_2H\end{array}\right. + CONH = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH.CO.NH_2\\ \\ CO_2H\end{array}\right. .$$

Sie krystallisirt in Nadeln und giebt mit Salpetersäure nur eine Dinitroverbindung, von welcher später die Rede sein wird.

Orthobenzglycocyamidin oder Benzoylguanidin, $C_8H_7N_3O$, bildet sich beim Erhitzen von Aethoxylcyanamidobenzoyl mit weingeistigem Ammoniak:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH-C-OC_2H_5\\ \qquad\;\; \| \\ CO-N\end{array}\right. + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH-C=NH\\ \qquad\;\; | \\ CO-NH\end{array}\right. + HO.C_2H_5.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2417. [2]) Griess, ibid. 2, 415. [3]) Griess, Journ. prakt. Chem. [2] 5, 371.

Ferner entsteht es, wenn man eine wässerige Lösung von Cyanamid und Anthranilsäure stehen lässt [1]):

$$\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + CN.NH_2 = \begin{matrix} C_6H_4-NH \\ | \quad\quad >C{=}NH \\ CO\text{——}NH \end{matrix} + H_2O.$$

Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche in Wasser und Weingeist schwer löslich sind.

Salpetersaures Benzoylguanidin, $C_8H_8N_3O.NO_3$, ist ein sehr charakteristisches Salz; es krystallisirt in kleinen Blättchen, die in Wasser und Weingeist fast unlöslich sind.

α-Methylorthobenzglycocyamidin oder α-Orthobenzkreatinin, $C_8H_6(CH_3)N_3O$, entsteht, wenn man eine stark alkalische Lösung der vorhergehenden Verbindung in Methylalkohol mit Methyljodid versetzt und einige Tage stehen lässt. Es ist fast nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leichter in kochendem Weingeist löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln, die schwach bitter schmecken und neutral reagiren. Das Hydrochlorat, $C_9H_9N_3O.ClH$, krystallisirt in schmalen Blättchen, welche leicht in Wasser löslich sind und davon nicht zersetzt werden.

β-Orthobenzkreatinin erhält man durch Erhitzen von Aethoxylcyanamidobenzoyl mit wässerigem Methylamin. Es gleicht der α-Verbindung und bildet glänzende Nadeln, die sehr schwach bitter schmecken, unterscheidet sich aber von ihr dadurch, dass es in Barytwasser und Kalilauge löslich ist und sein salzsaures Salz von Wasser zersetzt wird.

Die Isomerie der Benzkreatinine ergiebt sich aus folgenden Formeln:

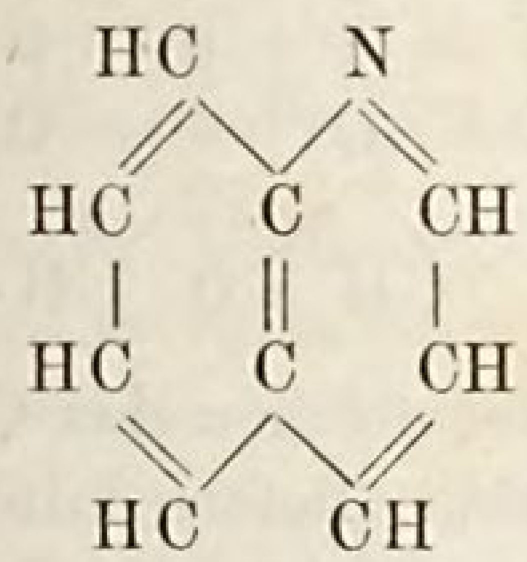
$$\overset{\alpha}{\begin{matrix} C_6H_4-NCH_3 \\ | \quad\quad >C{=}NH \\ CO\text{——}NH \end{matrix}} \qquad\qquad \overset{\beta}{\begin{matrix} C_6H_4-NH \\ | \quad\quad >C{=}NH. \\ CO\text{——}NCH_3 \end{matrix}}$$

Oxalanthranilsäure oder Orthobenzamoxalsäure, $C_9H_7NO_5 + H_2O$, wurde zuerst von Friedländer und Ostermaier durch Oxydation von Carbostyril, C_9H_7NO, mit Kaliumpermanganat erhalten und Carbostyrilsäure genannt. Sie fanden dann, dass sie beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge in Anthranilsäure und Oxalsäure zerfällt [2]). Damit als identisch erkannte Kretschy die Kynursäure, welche durch Oxydation der im Hundeharn vorkommenden Kynurensäure, $C_9H_6NO(CO_2H)$, entsteht, und er stellte sie dann durch allmäliges Erhitzen von Oxalsäure mit Anthranilsäure auf 150° dar [3]):

$$C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ CO.OH \end{cases} + HO.CO.CO.OH = C_6H_4\begin{cases} NH.CO.OH \\ CO.OH \end{cases} + H_2O.$$

[1]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 977. [2]) Ibid. **15**, 332. [3]) Monatsheft Chem. **5**, 16.

Man hat sie auch durch Oxydation anderer Körper erhalten, welche, wie die obigen, Derivate des Chinolins sind, das folgende Constitution hat:



Oxalanthranilsäure ist in kaltem Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in harten zu Drusen vereinigten Nadeln. Sie ist eine kräftige zweibasische Säure; von ihren Salzen ist folgendes charakteristisch:

Normales Calciumbenzamoxalat, $2\,C_9H_5NO_5Ca + 5\,H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Calciumchlorid zu einer Lösung des Ammoniumsalzes in mit dem freien Auge erkennbare, stark glitzernde Prismen aus, welche meistens zu Drusen verwachsen sind.

(334) Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure, $C_6H_4[NH.C_6H_3(NO_2)_2]CO_2H$, entsteht, wenn man Anthranilsäure mit Chlordinitrobenzol, $(Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4)$ und überschüssigem Ammoniak erwärmt:

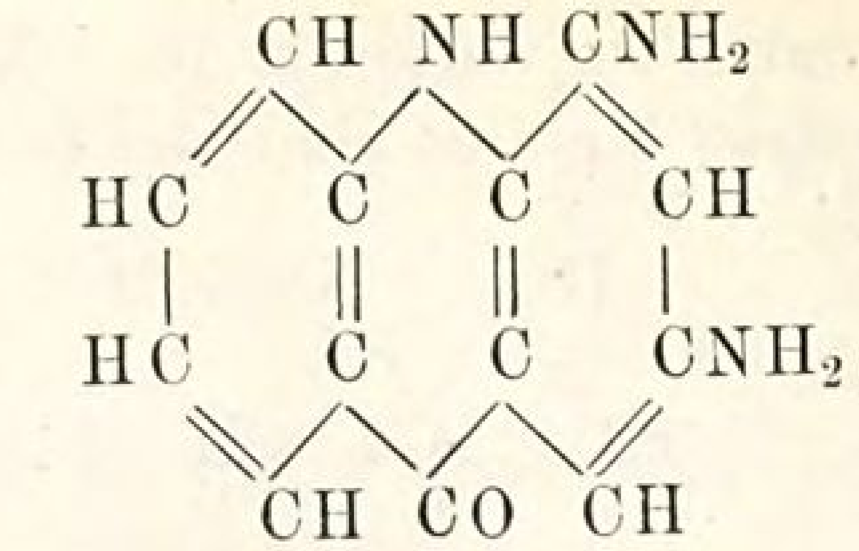
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CO.OH\end{matrix}\right. + C_6H_3Cl(NO_2)_2 + 2\,NH_3 =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH-C_6H_3(NO_2)\\CO.ONH_4\end{matrix}\right. + NH_4Cl.$$

Das so erhaltene Ammoniumsalz bildet rubinrothe, sehr glänzende Blättchen; durch Zersetzung mit starker Salzsäure gewinnt man die freie Säure, welche in Wasser fast nicht, in kaltem Alkohol und Eisessig kaum löslich ist und aus einem heissen Gemisch beider in orangegelben, verfilzten Nädelchen krystallisirt, welche bei 262^0 bis 264^0 zu einer braunrothen, in dicken Schichten fast schwarz erscheinenden Flüssigkeit schmelzen, die beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil unverändert destillirt und beim raschen Erhitzen auf Platinblech verpufft.

Ihre Alkalisalze sind schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisiren in rothgelben bis rubinrothen Blättchen, welche beim Erhitzen verpuffen. Alle anderen Salze sind fast unlöslich. Das Baryumsalz ist ein dunkelzinnoberrother Niederschlag.

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure entsteht nicht die entsprechende Amidosäure, sondern dieselbe geht unter Abspaltung von Wasser in Diamidohydroacridinketon über, welches eine Base ist, die später beschrieben wird und folgende Constitution hat:



Andere Amidosäuren, in welchen das Carboxyl nicht in der Orthostellung zur Amidogruppe steht, liefern mit Chlordinitrobenzol ebenfalls Dinitrodiphenylcarbonsäuren, welche aber bei der Reduction in die entsprechenden Diamidodiphenylamincarbonsäuren übergehen.

Wir haben somit ein Mittel, um mit Leichtigkeit zu entscheiden, ob eine aromatische Amidosäure zur Orthoreihe gehört. Zu diesem Zwecke erhitzt man sie mit Chlordinitrobenzol, Weingeist und etwas Ammoniak einige Zeit zum Sieden. Das Product muss dann durch Reduction eine in Alkalien unlösliche Base liefern, falls eine Orthoverbindung vorhanden war; im anderen Falle erhält man eine Säure [1]).

(335) Metamidobenzoësäure erhielt Zinin 1845 durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzinsäure (Metanitrobenzoësäure) und nannte sie Benzaminsäure [2]). In derselben Weise verwandelte Chancel 1849 das Nitrobenzamid in Amidobenzamid, welches er aber für Anilinharnstoff ansah und Carbanilamid nannte. Durch Kochen mit Kalilauge stellte er daraus die Carbanilidsäure dar, welche, wie Gerland zeigte, mit Benzaminsäure identisch ist [3]). Voit, welcher ihre Salze untersuchte, machte darauf aufmerksam, dass letzterer Name unpassend sei, da nur die Radicale der zweibasischen Säuren Aminsäuren bilden und schlug daher die Bezeichnung Amidobenzoësäure vor [4]).

Um sie darzustellen wird eine Lösung von Metanitrobenzoësäure in starkem Ammoniak unter Luftabschluss mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann concentrirt und mit Essigsäure zersetzt. Man kann auch Metanitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure reduciren und das Zinndoppelsalz der Amidosäure mit Schwefelwasserstoff zersetzen. Aus dem mit Ammoniak neutralisirtem Filtrate fällt man dann die Amidobenzoësäure mit Essigsäure.

Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in zu Warzen gruppirten Nadeln, welche bei 174° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zum Theil ohne Zersetzung verflüchtigen; erhitzt man sie aber mit Platinschwamm (Chancel) oder Baryt, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Anilin. Ihre sauer reagirende Lösung schmeckt süsslich und zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung eines braunen Pulvers; auch in alkalischer Lösung verhält sie sich so. Ihre Metallsalze krystallisiren meistens gut.

[1]) Jourdan, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1444. [2]) Journ. prakt. Chem. 36, 93. [3]) Ann. Chem. Pharm. 86, 142. [4]) Ibid. 99, 100.

Salzsaure Metamidobenzoësäure, $C_7H_7NO_2 . ClH$, krystallisirt in Prismen, die leicht in Wasser, wenig in Salzsäure löslich sind; das Platinichlorid bildet goldgelbe Nadeln, und das Zinndoppelsalz, $C_7H_7NO_2 . ClH + SnCl_2$, krystallisirt in Blättern (Beilstein und Wilbrand). Auch ihre anderen Verbindungen mit Säuren krystallisiren hübsch.

Metamidobenzamid, $C_6H_4(NH_2)CO . NH_2$, erhält man nach Chancel, wenn man Ammoniumsulfid zu einer siedend heissen, wässerigen Lösung von Metanitrobenzamid setzt. Es ist leicht in Wasser löslich und bildet grosse, gelbe Krystalle, welche bei 75° schmelzen [1]). Wie die Amidobenzoësäure ist es eine einsäurige Base.

Metamidobenzonitril, $C_6H_4(NH_2)CN$, erhält man durch Reduction des Metanitrobenzonitrils mit Zink und Salzsäure [2]) oder Zinn und Essigsäure [3]), sowie durch Erhitzen von Meturamidobenzoësäure mit Phosphorsäure [4]):

$$C_6H_6\Big\langle{\begin{matrix}CO-O\\NH.CO\end{matrix}}\Big\rangle NH_3 = C_6H_4\Big\langle{\begin{matrix}CN\\NH_2\end{matrix}} + CO_2 + H_2O.$$

Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, weissen Nadeln, welche bei 53° bis 54° schmelzen, siedet bei 288° bis 290° und wird durch kräftige Reductionsmittel in Ammoniak und Benzonitril gespalten, wobei das letztere zum Theil in Benzylamin übergeht. Behandelt man es mit weingeistigem Kali und Chloroform, so entsteht das furchtbar riechende Carbamin, $C_6H_4(NC)CN$, welches nicht weiter untersucht wurde.

Metamidobenzonitril ist eine einsäurige Base, deren Salze gut krystallisiren.

Methylmetamidobenzoësäure oder Metabenzsarkosin, $C_6H_4(NH . CH_3)CO_2H$, erhielt Griess als Zersetzungsproduct des α-Benzkreatins; es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in Blättchen.

Dimethylmetamidobenzoësäure, $C_6H_4 . N(CH_3)_2CO_2H$. Ihr Methylester entsteht durch moleculare Umlagerung der folgenden Verbindung und ist eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 270° siedet. Zersetzt man ihn mit weingeistigem Kali, so erhält man die Säure, welche auch in heissem Wasser wenig löslich ist und in mattglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 151° schmelzen.

Trimethylamidobenzoësäure oder Metabenzobetaïn, $C_7H_4N(CH_3)_3O_2 + H_2O$. Das Jodid desselben bildet sich, wenn man ein überschüssiges Aetzkali und Methyljodid enthaltende Lösung von Amidobenzoësäure in Methylalkohol stehen lässt; es bildet kurze Prismen von der Formel $C_7H_5O_2N(CH_3)_3J + H_2O$; durch Einwirkung von Bleihydroxid

[1]) Beilstein u. Reichenbach, Ann. Chem. Pharm. **132**, 142. [2]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **1**, 196. [3]) Fricke, ibid. **7**, 1321. [4]) Griess, ibid. 8, 861.

erhält man die freie Base, die in zerfliesslichen Nadeln krystallisirt, die bei 105⁰ 1 Mol. Wasser abgeben, neutral reagiren und bitter schmecken.

Die wasserfreie Verbindung verwandelt sich beim Schmelzen in den Methylester der vorhergehenden Verbindung [1]):

$$CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle N(CH_3)_3 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\OCH_3\end{matrix}\right. .$$

Acetmetamidobenzoësäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_3O)H\\CO_2H\end{matrix}\right.$, ist metamer mit Hippursäure und bildet sich beim Erhitzen von Metamidobenzoësäure mit Eisessig auf 160⁰. Sie krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schmeckt bitter und salpeterähnlich, schmilzt bei 245⁰; sublimirt aber schon bei niedriger Temperatur [2]).

(336) Amidobenzoësäurepercyanid, $[C_6H_4(NH_2)CO_2H]_2C_2N_2$, nennt Griess eine Verbindung, welcher er früher die Formel $C_6H_4(NH_2)CO_2H, C_2N_2$ gab und die entsteht, wenn man Cyan in eine wässerige Lösung von Metamidobenzoësäure leitet. Es ist ein gelber, krystallinischer Körper, welcher nicht in Wasser, kaum in Alkohol und Aether löslich ist und saure Eigenschaften hat. Bei der Destillation zerfällt er in Wasser, Kohlendioxid, Ammoniak, Ammoniumcyanid und Metamidobenzonitril. Erhitzt man ihn mit Weingeist auf 130⁰, so zerfällt er in Metamidobenzoësäure und Metabenzamoxalsäure:

$$\begin{matrix}C_6H_4.NH.C(NH)C(NH)NH.C_6H_4\\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO_2H \qquad\qquad\qquad\qquad CO_2H\end{matrix} + 3H_2O =$$

$$\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\ | \\ CO_2H\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_4.NH.CO.CO.OH\\ | \\ CO_2H\end{matrix} + 2NH_3.$$

Die Metabenzamoxalsäure oder Oxalamidobenzoësäure bildet sich auch durch Erhitzen von Metamidobenzoësäure und krystallisirt aus heissem Wasser in schmalen, weissen Blättchen [3]).

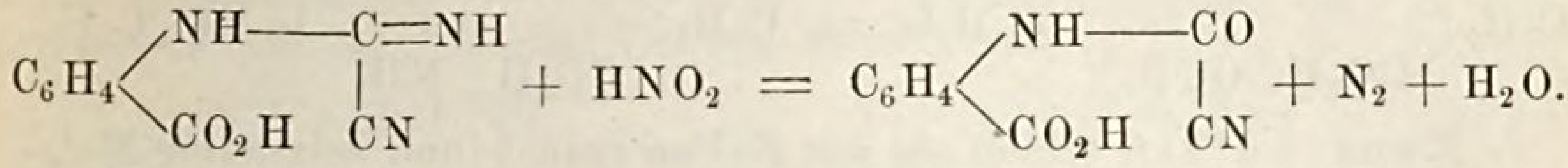
Cyancarbimidobenzoësäure, $3C_9H_7N_3O_2 + H_2O$, entsteht neben dem Percyanid nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CN\\ | \\ CN\end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH - C{=}NH\\CO_2H \quad CN\end{matrix}\right.$$

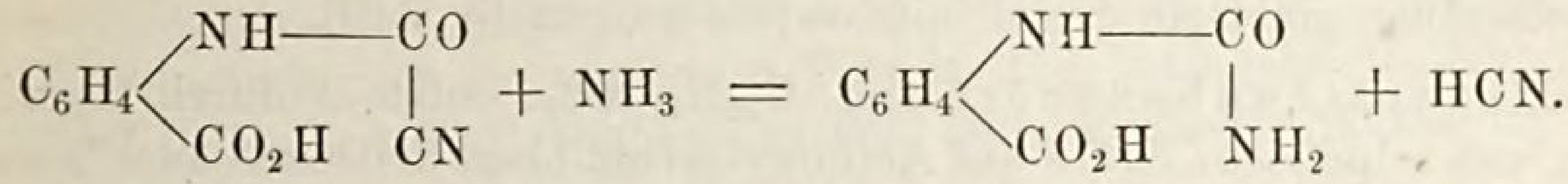
Sie ist sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Weingeist löslich und krystallisirt in elliptischen Blättchen, die sauer reagiren und sich mit Basen und Säuren vereinigen.

1) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 586. 2) Forster, Ann. Chem. Pharm. **117**, 165; Kaiser, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2946. 3) Griess, ibid. **1**, 191; **11**, 1985; **16**, 336; **18**, 2412; Schiff, ibid. **19**, 252.

Cyancarboxamidobenzoësäure, $C_9H_6NO_3$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine kalte, salzsaure Lösung von der vorhergehenden Verbindung:



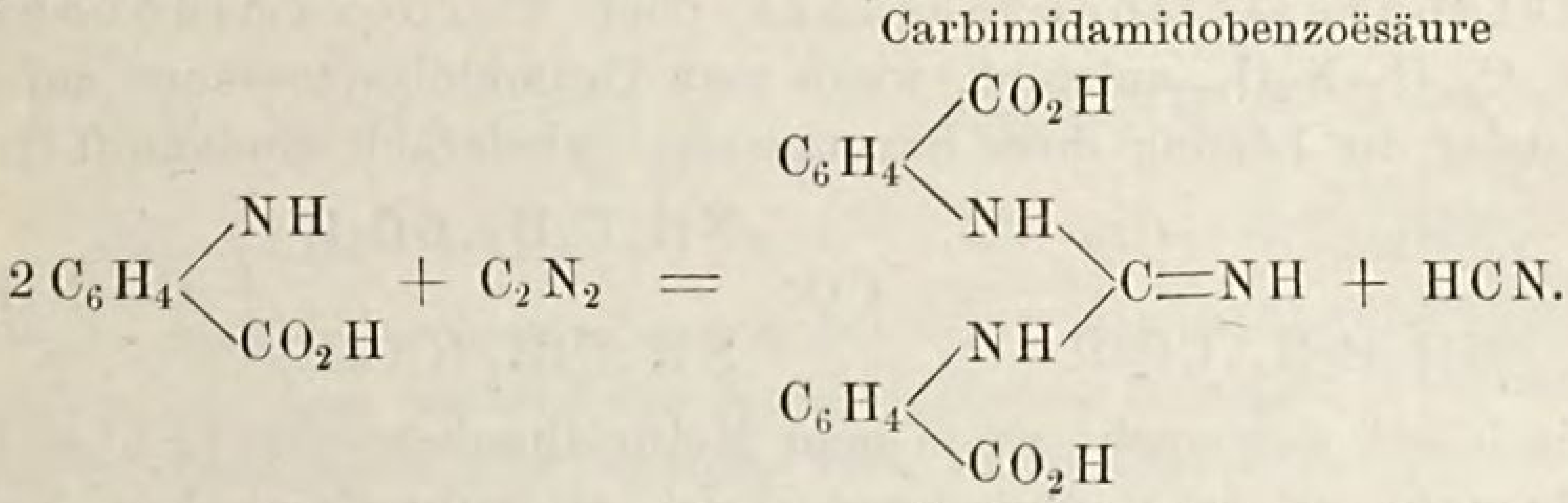
Sie krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, welche süsslich schmecken, in kaltem Wasser fast unlöslich sind und durch kochendes unter Bildung von Kohlendioxid, Blausäure und Carboxamidbenzoësäure zerlegt werden. Löst man sie in verdünntem Ammoniak, so entsteht Uramidobenzoësäure:



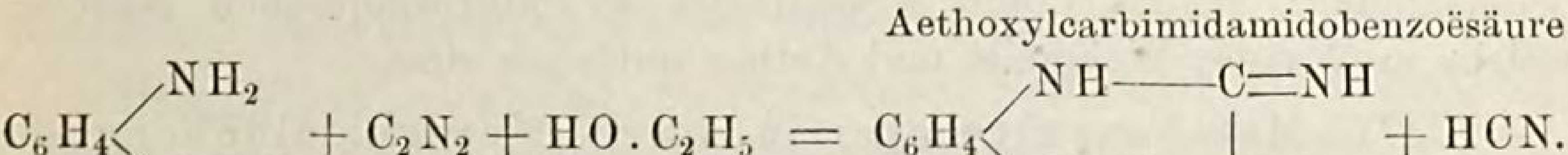
In ähnlicher Weise wirken Methylamin, Aethylendiamin u. s. w.; man hat somit ein Mittel, eine grosse Anzahl neuer substituirter Uramidobenzoësäuren darzustellen [1]).

Leitet man Cyan in eine weingeistige Lösung von Metamidobenzoësäure, so scheidet sich das oben erwähnte Percyamid aus, und nach längerem Stehen der Mutterlauge krystallisiren die zwei folgenden Verbindungen aus:

Carbimidamidobenzoësäure



Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure



Carbimidamidobenzoësäure oder Guanidodibenzoësäure, $C_{15}H_{13}N_3O_4$, erhält man aus dem Rohproducte durch Auskochen mit Wasser; beim Erkalten scheidet sie sich in Nadeln ab, welche man zur Reinigung in heisser verdünnter Salzsäure löst, mit Ammoniak übersättigt und mit Essigsäure ansäuert. Der so erhaltene, amorphe Niederschlag wandelt sich bald in Nadeln um. Sie bildet mit Basen und Säuren Salze [2]).

Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure, $2C_{10}H_{12}N_2O_3 + 3HO$, ist schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich und krystallisirt in Nadeln [3]).

[1]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2415. [2]) Griess, Zeitschr. Chem. 1867, 534. [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **4**, 296.

Meturamidobenzoësäure, $C_8H_8N_2O_3 + H_2O$, entsteht, wenn man die vorhergehende Verbindung mit Salzsäure kocht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH\text{——}C{=}NH\\ \qquad\quad\;|\\ CO_2H\;\;OCH_5\end{array}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH\text{——}CO\\ \qquad\quad\;|\\ CO_2H\;\;NH_2\end{array}\right. + HO.C_2H_5.$$

Menschutkin erhielt sie aus Kaliumcyanat und salzsaurer Metaamidosäure und nannte sie Oxybenzuraminsäure [1]). Griess zeigte dann, dass sie auch entsteht, wenn man Metamidobenzoësäure in geschmolzenen Harnstoff einträgt [2]). Sie ist schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich und krystallisirt in Nadeln oder feinen Prismen. Ihre Salze sind von Menschutkin untersucht worden. Mit concentrirter Salpetersäure giebt sie drei Dinitroverbindungen (§. 340).

Meturäthanbenzoësäure, $C_{10}H_{11}NO_4$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure [3]) und durch Behandlung von Metamidobenzoësäure mit Aethylchlorocarbonat:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\ \\ CO_2H\end{array}\right. + \begin{array}{l}COCl\\ |\\ OC_2H_5\end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH\text{——}CO\\ \qquad\quad\;|\\ CO_2H\;\;OC_2H_5\end{array}\right. + HCl.$$

Sie krystallisirt in Blättchen, welche schwer in Wasser, in jedem Verhältnisse in Alkohol löslich sind und bei 189° schmelzen.

Metaharnstoffbenzoësäure oder Carboxamidobenzoësäure, $C_{15}H_{12}N_2O_5$, entsteht, wenn man Uramidobenzoësäure auf 200° erhitzt oder die Lösung ihres Baryumsalzes wiederholt eindampft [4]):

$$2\,CO\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\ \\ NH.C_6H_4.CO_2H\end{array}\right. = CO\left\langle\begin{array}{l}NH.C_6H_4.CO_2H\\ \\ NH.C_6H_4.CO_2H\end{array}\right. + CO(NH_2)_2.$$

Sie bildet sich auch, wenn man Meturäthanbenzoësäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt [5]) und krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, welche in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich sind.

(337) Metabenzglycocyamin oder Metaguamidobenzoësäure, $C_8H_9N_3O_2 + H_2O$, erhielt Griess zuerst durch Kochen von Amidobenzoësäurepercyanid mit Kalilauge; sie entsteht auch durch Einwirkung von Ammonik auf Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure, sowie, dem Glycocyamin (Bd. III, §. 560) analog, wenn man eine weingeistige mit Ammoniak versetzte Lösung von Cyanamid und Metamidobenzoësäure stehen lässt [6]):

$$\begin{array}{l}C_6H_4.NH_2\\ |\\ CO_2H\end{array} + \begin{array}{l}C{\equiv}N\\ |\\ NH_2\end{array} = \begin{array}{l}C_6H_4.NH{-}C{=}NH\\ |\qquad\qquad\quad\;\;|\\ CO_2H\qquad\quad\;NH_2\end{array}.$$

1) Ann. Chem. Pharm. 153, 84. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 47. 3) Griess, ibid. 9, 796. 4) Griess, Zeitschrift Chem. 1868, 650; Ann. Chem. Pharm. 172, 170. 5) Wachendorff, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 701. 6) Griess, ibid. 7, 575; 8, 323.

Sie ist schwer in Weingeist löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen vierseitigen Tafeln, welche sich in Kalilauge lösen, aber von Kohlendioxid wieder gefällt werden. Mit Mineralsäuren bildet es Salze; aber es verbindet sich nicht mit Essigsäure. Kocht man Barytwasser, so entsteht zunächst Uramidobenzoësäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH.C(NH)NH_2\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + H_2O \quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH.CO.NH_2\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + NH_3.$$

Beim weiteren Kochen bilden sich dann Metamidobenzoësäure und Harnstoff oder dessen Zersetzungsproducte.

α-Metabenzkreatin, $2C_8H_8(CH_3)N_3O_2 + 3H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid und Kali auf eine Lösung der vorhergehenden Verbindung. Es ist schwer in Wasser und Weingeist löslich, krystallisirt in spitzen Blättchen und zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff und Benzsarkosin (§. 335).

β-Metabenzkreatin entsteht aus Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure und Methylamin und krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen. Beim Erhitzen mit Barytwasser liefert es Metamidobenzoësäure, Methylamin und Kohlendioxid (Griess).

Die Metabenzkreatine sind, wie auch das Benzglycocyamin, im freien Zustande Salze und haben folgende Constitution:

$$\begin{matrix}\alpha\\ C_6H_4.N(CH_3)C{=}NH\\ \mid \qquad\qquad \mid\\ CO{-}{-}O{-}{-}NH_3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\beta\\ C_6H_4.NH.C{=}NH\\ \mid \qquad\qquad \mid\\ CO{-}O{-}N(CH_3)H_2\end{matrix}$$

Wenn man diese Verbindungen mit denen der Orthoreihe vergleicht, so findet man, dass letztere ein Molecül Wasser weniger enthalten oder Anhydroverbindungen sind, welche sich in der Orthogruppe so leicht bilden und charakteristisch für sie sind.

Phenylmetabenzglycocyamin, $C_8H_8(C_6H_5)N_3O_2 + H_2O$, entsteht, wenn man Cyancarbimidamidobenzoësäure mit Anilin erhitzt:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH{-}{-}C{=}NH\\ \qquad\qquad\ \mid\\ \diagdown CO_2H\quad CN\end{matrix} + H_2N.C_6H_5 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH{-}{-}C{=}NH\\ \qquad\qquad\ \mid\\ \diagdown CO_2H\quad HN.C_6H_5\end{matrix} + HCN.$$

Es ist nicht in Alkohol, schwer in heissem Wasser, leicht in Salzsäure und Kalilauge löslich und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, welche erst sehr schwach bitter und dann süsslich schmecken.

Amidophenylmetabenzglycocyamin, $C_8H_8(C_6H_4.NH_2)N_3O_2$, wird in ähnlicher Weise aus Paradiamidobenzol gewonnen; es krystallisirt in kleinen Prismen und ist eine zweisäurige Base [1]).

[1]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 336.

(338) Paramidobenzoësäure erhält man durch Reduction von Paranitrobenzoësäure mit Ammoniumsulfid [1]) oder besser mit Zinn und Salzsäure [2]). Sie ist ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 186° bis 187° schmelzen; bei höherer Temperatur zerfällt sie in Kohlendioxid und Anilin, was auch stattfindet, wenn man sie mit Salzsäure auf 160° bis 180° erhitzt.

Charakteristisch für Paramidobenzoësäure ist, dass Bleiacetat aus ihrer heissen, wässerigen Lösung das Doppelsalz, $C_7H_4(NH_2)O_2PbC_2H_3O_2$, krystallinisch fällt [3]).

Salzsaure Paramidobenzoësäure, $C_7H_7NO_2, HCl$, krystallisirt in Blättchen oder Prismen.

Paramidobenzamid, $C_6H_4(NH_2)CO.NH_2$, entsteht durch Reduction des Paranitrobenzamids mit Ammoniumsulfid und bildet grosse, hellgelbe Krystalle, die 178° bis 179° schmelzen und in Wasser viel weniger löslich sind als die Metaverbindung [4]).

Paramidobenzonitril, $C_6H_4(NH_2)CN$, erhält man aus Paranitrobenzonitril [5]) und durch Destillation von Paruramidobenzoësäure mit Phosphorpentoxid [6]). Es ist leicht in Weingeist und kochendem Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 110° (Fricke) schmelzen. Mit Säuren bildet es Salze, welche krystallisiren.

Dimethylparamidobenzoësäure, $C_6H_4N(CH_3)_2CO_2H$, erhält man durch Erhitzen der Amidosäure mit Kali, Methyljodid und Holzgeist. Sie krystallisirt in kurzen, breiten Nadeln, welche bei 235° schmelzen, sich mit Säuren und Basen verbinden, aber nicht in Essigsäure löslich sind [7]).

Acetparamidobenzoësäure, $C_6H_4(NH.C_2H_3O)CO_2H$, erhielt Hofmann durch Oxydation von Acetparatoluid mit Kaliumpermanganat. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 250° unter Zersetzung schmelzen [8]). Durch Kochen mit Salzsäure geht sie in Paramidobenzoësäure über [9]).

Paruramidobenzoësäure, $C_8H_8N_2O_3$, entsteht neben Paraharnstoffbenzoësäure beim Zusammenschmelzen von Paramidobenzoësäure mit Harnstoff, sowie aus Kaliumcyanat und salzsaurer Paramidobenzoësäure. Sie bildet längliche Blättchen, ist kaum in kaltem Wasser, aber aber sehr schwer in kochendem, leichter in heissem Weingeist löslich. Concentrirte Salpetersäure bildet mit ihr nur eine Dinitroverbindung.

Paraharnstoffbenzoësäure, $C_{15}H_{12}N_2O_5$, entsteht beim Er-

[1]) Fischer, Ann. Chem. Pharm. **127**, 142. [2]) Beilstein und Wilbrand, ibid. **128**, 264. [3]) Ladenburg, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 130. [4]) Beilstein u. Reichenbach, Ann. Chem. Pharm. **132**, 144. [5]) Engler, ibid. **149**, 302; Fricke, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1322. [6]) Griess, ibid. **8**, 861. [7]) Michler, ibid. **9**, 401. [8]) Ibid. **9**, 401. [9]) Kaiser, ibid. **18**, 2942.

hitzen der vorhergehenden Verbindung und bildet kleine, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Nadeln.

Chloramidobenzoësäuren, $C_6H_3Cl(NH_2)CO_2H$.

	Cl : NH₂		Schmelzpunkt
α)	2 : 5	Leicht lösliche, kleine Nadeln [1] . . .	212⁰
β)	3 : 6	Sehr schwer lösliche, lange Nadeln [2] .	148⁰
δ)	3 : 5	Nadeln [3]	216⁰
ε)	4 : 3	Kleine Nadeln [4]	212⁰

(339) Die der γ- und ζ-Nitrochlorbenzoësäure entsprechenden Amidochlorbenzoësäuren sind nicht bekannt. Man hat aber zwei andere dargestellt, von welchen eine aus Chlorisatin erhalten wurde; dieselbe sollte mit der β-Säure identisch sein, schmilzt aber bei 204⁰ [5]; Näheres über sie wird später erwähnt. Die zweite hat Griess, neben der ε-Säure, durch Zersetzung von Metadiazobenzoësäureimid, $C_6H_4N_3 . CO_2H$, mit Salzsäure erhalten; sie krystallisirt in kleinen Prismen und hat die Constitution $Cl : NH_2 = 2 : 3$ [6].

Bromamidobenzoësäuren, $C_6H_3Br(NH_2)CO_2H$.

	Br : NH₂		Schmelzpunkt
α)	2 : 5	Breite Nadeln [7]	180⁰
β)	3 : 6	Schwer lösliche, lange Nadeln [8]	208⁰
γ)	3 : 2	Nadeln [9]	172⁰
δ)	4 : 3	Hellgelbe Nadeln [10]	225⁰
ε)	3 : 5	Derbe, farblose Nadeln [11]	215⁰

Jodamidobenzoësäuren, $C_6H_3J(NH_2)CO_2H$.

α)	3 : 2	Braune Nadeln	137⁰
β)	3 : 6	Nadeln unter Zersetzung schmelzend . .	209⁰

Dieselben sind aus den Jodnitrobenzoësäuren erhalten worden und gehen durch Reduction in Orthamidobenzoësäure.

[1]) Hübner und Biedermann, Ann. Chem. Pharm. **147**, 258; Rack und Wilkens, ibid. **222**, 198. [2]) Cunze u. Hübner, ibid. **135**, 111; Hübner und Weiss, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 175. [3]) Grube, ibid. **10**, 1703. [4]) Hübner und Biedermann; Raveill, Ann. Chem. Pharm. **222**, 177. [5]) Dorsch, Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 50. [6]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 313. [7]) Burghard, ibid. **8**, 560. [8]) Hübner u. Mecker, Zeitschr. Chem. 1867, 564; Hübner, Ohly u. Philipp, Ann. Chem. Pharm. **143**, 241; Hübner u. Petermann, ibid. **149**, 133. [9]) Ibid. [10]) Burghard; Raveill. [11]) Hesemann u. Köhler, Ann. Chem. Pharm. **222**, 169.

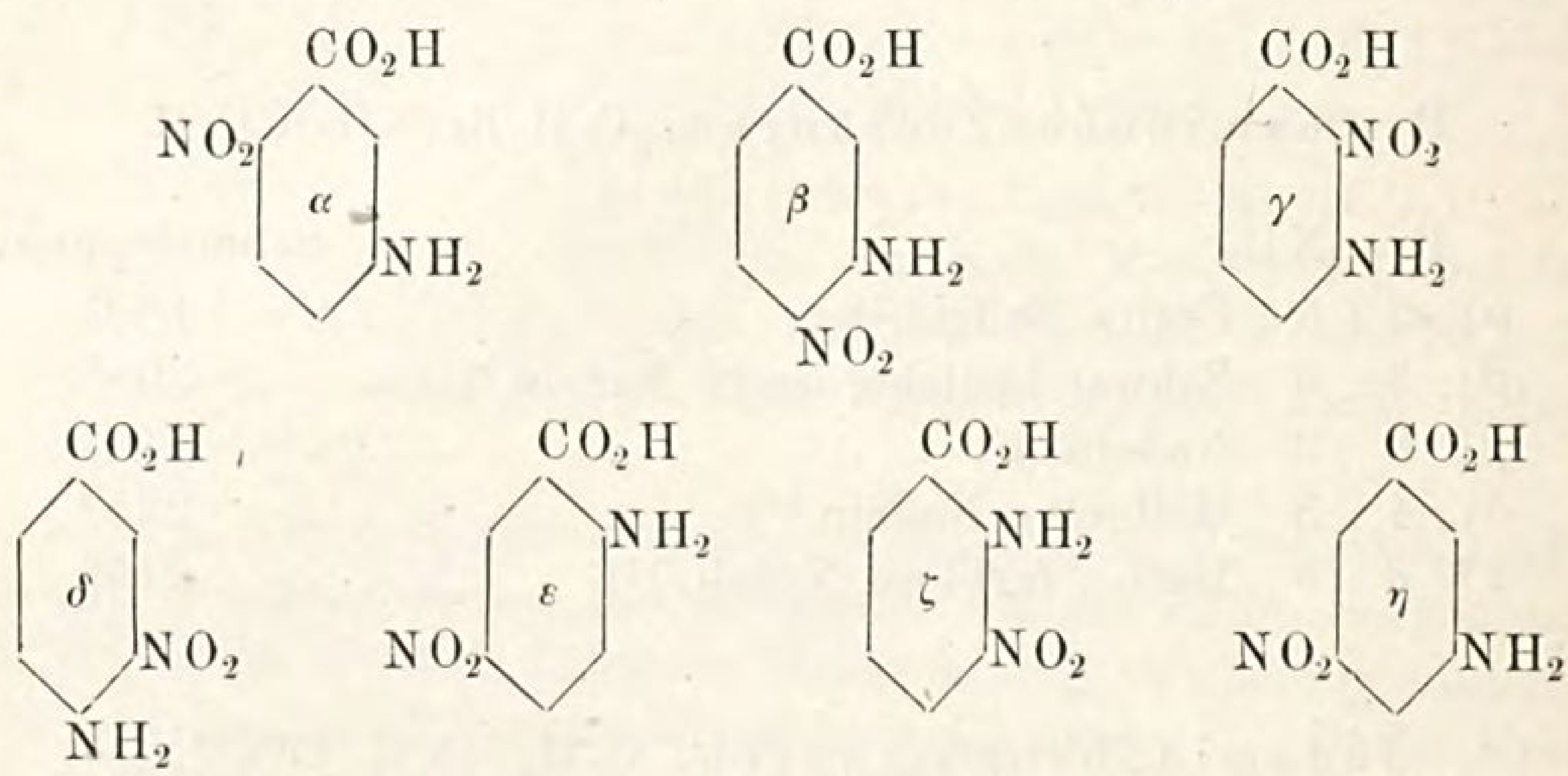
Nitroamidobenzoësäuren, $C_6H_3NO_2(NH_2)CO_2H$.

(340) Von den zehn der Theorie nach möglichen sind sieben bekannt, deren Constitution unten angegeben ist. Die drei ersten sind aus Meturamidobenzoësäure erhalten worden, welche, wie bei ihr erwähnt wurde, drei Dinitroverbindungen giebt, welche sich nicht direct trennen lassen. Kocht man aber das Gemisch mit verdünntem Ammoniak, so erhält man die Mononitrouramidobenzoësäuren:

$$C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + H_2O = C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + NO_2.OH.$$

Dieselben können vermittelst ihrer Baryumsalze von einander geschieden werden und gehen durch Einwirkung von concentrirer Salpetersäure wieder in die Dinitrosäuren über, welche durch Kochen mit Wasser in Nitroamidobenzoësäuren verwandelt werden [1]):

$$C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases} NH.CO.NH_2 \\ CO_2H \end{cases} = C_6H_3(NO_2)\begin{cases} NH_2 \\ CO_2H \end{cases} + N_2O + CO_2.$$



α-Nitroamidobenzoësäure ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in gelben Nadeln oder Prismen. Salpetrige Säure führt sie in Orthonitrobenzoësäure über und bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie α-Diamidobenzoësäure.

β-Nitroamidobenzoësäure bildet glänzende, gelbrothe Nadeln oder Blättchen, die leicht in Weingeist und schwer in Wasser löslich sind und beim gelinden Erhitzen, ohne zu schmelzen, in rhombischen Blättchen sublimiren. Im Capillarröhrchen schmilzt sie gegen 298° unter vollständiger Zersetzung [3]). Von salpetriger Säure wird sie in Paranitrobenzoësäure und von Zinn und Salzsäure in β-Diamidobenzoësäure verwandelt.

[1]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 434; **5**, 192; **11**, 1733. [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **5**, 235. [3]) Kaiser, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2947.

γ-Nitroamidobenzoësäure krystallisirt in dicken, goldgelben Nadeln oder Prismen, welche bei 156° bis 157° schmelzen [1]), leicht in Weingeist und heissem Wasser löslich sind. Salpetrige Säure verwandelt sie in Orthonitrobenzoësäure und bei der Reduction liefert sie γ-Diamidobenzoësäure.

δ-Nitroamidobenzoësäure erhielt Griess aus Dinitroparauramidobenzoësäure [2]) und Salkowski durch Erhitzen von Nitroanissäure, $C_6H_3NO_2(OCH_3)CO_2H$, mit Ammoniak auf 140° bis 170° [3]). Sie krystallisirt in kleinen gelben Nadeln, welche kaum in Wasser, schwer in kochendem Weingeist löslich sind und bei 284° schmelzen. Durch die Diazoreaction wird sie in Metanitrobenzoësäure und durch Reduction in β-Diamidobenzoësäure verwandelt.

ε-Nitroamidobenzoësäure wurde von Griess aus Dinitroorthouramidobenzoësäure erhalten und Hübner stellte sie aus der bei 228° schmelzenden Nitrosalicylsäure dar, indem er ihren Aethyläther mit alkoholischem Ammoniak erhitzte und so ε-Nitroamidobenzamid, $C_6H_3NO(NH_2)CO.NH_2$, erhielt, das in kleinen gelben Nadeln krystallisirt, welche bei 140° schmelzen und durch Kochen mit Barytwasser in die Säure verwandelt werden [4]). Rhalis erhielt sie, neben Paranitraanilin, durch Erhitzen der bei 179° bis 180° schmelzenden Nitrobrombenzoësäure mit Ammoniak [5]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden gelben Nadeln, welche bei 270° schmelzen. Aethylnitrit verwandelt sie in Metanitrobenzoësäure, und bei der Reduction giebt sie α-Diamidobenzoësäure.

ζ-Nitroamidobenzoësäure. Hübner erhielt ihr Amid aus der Nitrosalicylsäure, welche bei 144° schmilzt; es krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 109° schmelzen und beim Kochen mit Barytwasser die Säure geben, welche in Weingeist leicht löslich ist und aus heissem Wasser in langen, gelben, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 204° schmelzen. Salpetrige Säure verwandelt sie in Metanitrobenzoësäure.

η-Nitroamidobenzoësäure entsteht durch Reduction von δ-Dinitrobenzoësäure mit Ammoniumsulfid [6]) und krystallisirt aus Wasser in langen, goldgelben Nadeln oder kleinen derben Prismen, die bei 208° schmelzen. Von Aethylnitrit wird sie in Metanitrobenzoësäure verwandelt, während, wenn das Amid durch Chlor und das Nitroxyl durch Wasserstoff ersetzt wird, man Metachlorbenzoësäure erhält. Hierdurch ist ihre Constitution sicher festgestellt.

[1]) Kaiser, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2951. [2]) loc. cit. [3]) Ann. Chem. Pharm. **173**, 52. [4]) Ibid. **19**, 21. [5]) Ibid. **198**, 112. [6]) Böcker, Grube u. Rollwage, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1703; Ann. Chem. Pharm. **222**, 81.

Dinitroamidobenzoësäuren, $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H$.

(341) Dinitrorthoamidobenzoësäure oder Dinitroanthranilsäure, ($NO_2:NO_2 = 3:5$), ist durch Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Dinitrosalicylsäure erhalten worden. Sie ist in Weingeist schwer löslich und krystallisirt daraus in goldglänzenden Schüppchen, welche bei 256° schmelzen [1]).

Dinitroparamidobenzoësäure, ($NO_2:NO_2 = 2:6$). Cahours fand 1849, dass bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitranissäure sich ausser Dinitroanisol und Trinitroanisol (§. 75) sich eine in Ammoniak lösliche Säure bildet, welche er ihrer prachtvoll goldgelben Farbe wegen Chrysanissäure, $C_7H_5N_3O_7$, nannte und als homolog mit Pikrinsäure ansah [2]). Nachdem das Trinitrocresol dargestellt worden war, sprach Kolbe die Vermuthung aus, dasselbe sei wohl mit Crysanissäure identisch [3]). Beilstein und Kellner zeigten, dass dem nicht so ist, indem die letztere die Formel $C_7H_5N_3O_6$ hat, aber verschieden ist von dem isomeren Trinitrotoluol, welches Wilbrand zur Vergleichung darstellte [4]).

Die richtige Constitution der Chrysanissäure wurde von Salkowski ermittelt, welcher fand, dass sie nicht in dem Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Nitranissäure enthalten ist, sondern durch die Einwirkung von Ammoniak auf Dinitroanissäure gebildet wird [5]):

$$C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2CO_2H + NH_3 = C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2CO_2H + HO.CH_3.$$

Sie entsteht auch durch Oxydation von Dinitroparatoluidin [6]) und krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, in feinen Nadeln und aus Weingeist in goldglänzenden, rhombischen Blättchen, welche bei 259° schmelzen. Erhitzt man sie mit rauchender Salzsäure auf 200° bis 210°, so entsteht β-Trichlorbenzoësäure und mit Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure, während die Dinitranissäure, aus der sie erhalten wird, beim Erhitzen mit Wasser auf 170° in β-Dinitrophenol übergeht [7]).

Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$.

(342) Die Bildung derselben ist schon bei den Dinitrobenzoësäuren und Nitroamidobenzoësäuren erwähnt worden. Die Zahlen bedeuten die Stellung der Amidogruppen.

1) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. **173**, 40. 2) Ann. chim. phys. [3] **27**, 454. 3) Lehrb. org. Chem. **2**, 145. 4) Ann. Chem. Pharm. **128**, 164. 5) Ibid. **163**, 1. 6) Friederici, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1975. 7) Salkowski und Rudolph, ibid. **10**, 1254.

α-Diamidobenzoësäure, (2:5), ist in Weingeist und heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt in sehr kleinen Prismen, welche beim Erhitzen sich unter Bildung von Paradiamidobenzol zersetzen.

β-Diamidobenzoësäure, (3:4), krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen, welche bei 211° schmelzen und bei höherer Temperatur, am besten mit Glaspulver oder Kalk gemischt, in Kohlendioxid und Orthodiamidobenzol zerfallen.

γ-Diamidobenzoësäure, (2:3), bildet lange, gelblich weisse Nadeln und liefert beim Erhitzen ebenfalls Orthodiamidobenzol.

δ-Diamidobenzoësäure, (3:5), ist wenig in Wasser, leichter in Weingeist löslich und krystallisirt in langen, zarten Nadeln, die, wenn allmälig erhitzt, bei 228°, aber beim plötzlichen Erhitzen bei 236° schmelzen [1]) und bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Ammoniak verkohlen. Erhitzt man sie mit Aetzbaryt, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Metadiamidobenzol.

Sie zersetzt Carbonate und bildet Salze, welche gut krystallisiren. Ihre verdünnte, wässerige Lösung wird von salpetriger Säure tief gelb gefärbt (§. 344).

Baryumdiamidobenzoat, $2[C_6H_3(NH_2)_2CO_2]_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in gelblichen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind. Gleich ihren Isomeren verbindet sie sich auch mit Säuren.

Salzsaure δ-Diamidobenzoësäure, $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)_2(ClH)_2$, ist leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich und krystallisirt in Nadeln.

Schwefelsaure δ-Diamidobenzoësäure, $[C_6H_3(CO_2H)(NH_2)_2]SO_4H_2$, bildet weisse Nadeln oder Prismen, welche schwer in Wasser und noch weniger in Weingeist löslich sind [2]).

Hexmethyl-δ-Diamidobenzoësäure, oder sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure, wie Griess sie nennt, ist keine Säure, sondern ein stark alkalisches Ammoniumhydroxid und zugleich ein Salz. Das Jodid entsteht durch Einwirkung von Methyljodid und Kali auf eine Lösung der δ-Diamidobenzoësäure in Methylalkohol. Es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder Blättchen und giebt in concentrirter wässeriger Lösung mit Silberoxid behandelt die freie Base:

$$C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_3J\\CO.OH\\N(CH_3)_3J\end{cases} + 2AgOH = C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_3\diagdown\\CO.O\diagup\\N(CH_3)_3OH\end{cases} + 2AgJ + H_2O.$$

Beim Eindampfen erhält man sie als eine aus zarten Blättchen bestehende Krystallmasse, welche sehr hygroskopisch ist und sich ganz wie

[1]) Hübner, Ann. Chem. Pharm. **222**, 85. [2]) Griess, ibid. **154**, 326.

Aetzkali verhält. Das Carbonat krystallisirt aus Weingeist in Blättchen, ist leicht in Wasser löslich und reagirt alkalisch [1]).

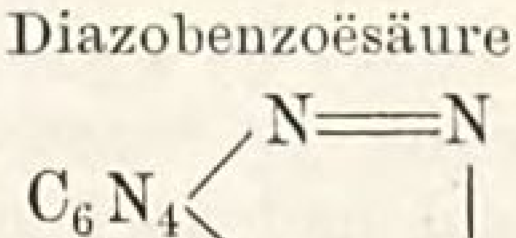
Triamidobenzoësäure, $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$.

Dieselbe erhielt Salkowski durch Reduction von Chrysanissäure (§. 341) mit Zinn und Salzsäure. Sie krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen, glänzenden Nadeln und zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlendioxid und Triamidobenzol. Ihre Lösung reagirt sauer; sie ist eine einbasische Säure und zugleich zweisäurige Base.

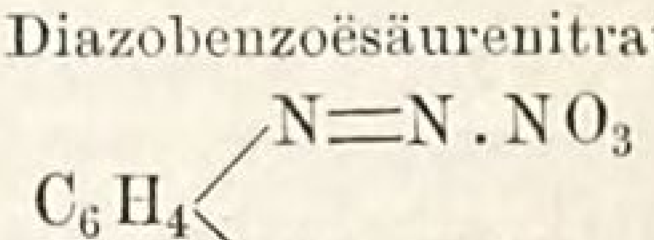
Diazoderivate der Benzoësäure.

(343) Die Amidobenzoësäuren verhalten sich einerseits wie Amidoessigsäure und ihre Homologen und andererseits wie Anilin, indem sie leicht in Diazobenzoësäuren übergeführt werden können. Zu diesem Zwecke leitet man salpetrige Säure in ein breiiges Gemisch der salpetersauren Amidobenzoësäuren und Salpetersäure, das mit Eis abgekühlt ist, zur Sättigung ein, und fällt das gebildete Nitrat mit Alkohol und Aether. In ähnlicher Weise gewinnt man andere Salze. Die Sulfate erhält man am besten, indem man die Nitrate in einem kalten Gemische gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure löst, dann erst starken Alkohol und hierauf Aether zusetzt, wodurch sie sich in Krystallen abscheiden [2]). Durch Einwirkung von Alkalien erhält man daraus die Diazobenzoësäuren, welche im freien Zustande ähnlich den Diazophenolen, nur als Anhydride existiren. Sie bilden auch Doppelsalze, welche Griess als basische Salze bezeichnet:

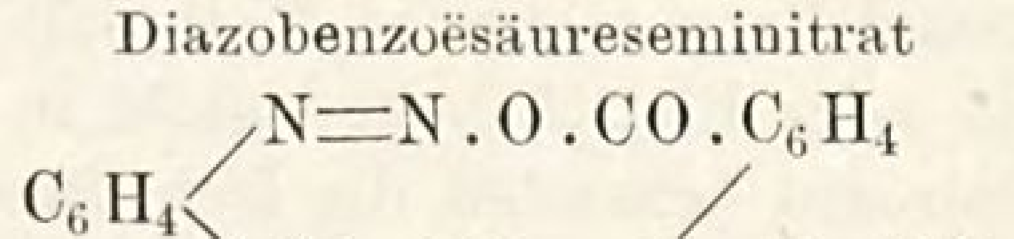
Diazobenzoësäure



Diazobenzoësäurenitrat



Diazobenzoësäuresemiuitrat



Die substituirten Amidobenzoësäuren, sowie ihre Amide, Nitrile u.s.w. bilden ebenfalls Diazoverbindungen.

Orthodiazobenzoësäurenitrat, $NO_3.N_2.C_6H_4.CO_2H$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in rhombischen, oder sechs-

1) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 39; Brühl, ibid. 8, 485. 2) Griess, ibid. 18, 960.

seitigen Tafeln oder Prismen, welche beim Erhitzen heftig explodiren. Wenn man es wiederholt in Wasser löst und mit Alkohol und Aether fällt oder Stickstofftrioxid in eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure einleitet, so entsteht Orthodiazobenzoësäureseminitrat, $NO_3 . N_2 . C_6H_4 . CO_2 . N_2 . C_6H_4 . CO_2H$, welches in langen, weissen Nadeln, krystallisirt und beim Erhitzen heftig verpufft [1]).

Metadiazobenzoësäurenitrat krystallisirt in Prismen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind [2]). Setzt man ein Alkali zu seiner Lösung, so erhält man einen Niederschlag von Metadiazobenzoësäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=\!=}N\\ |\\ CO{-}O\end{matrix}\right.$. Dieselbe ist eine gelbe Masse, welche sehr unbeständig ist.

Metadiazobenzoësäuresulfat, $HSO_4 . N_2 . C_6H_4 . CO_2H$, bildet lange, schmale Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind. Löst man es wiederholt in Wasser und fällt mit Alkohol und Aether, so entsteht ein basisches Salz, welchem Griess die Formel $5\,C_7H_4N_2O_2,\ 2\,SO_4H_2$ giebt [3]). Nach Beilstein ist sie wohl $2(C_7H_5N_2O_2)_2SO_4 + C_7H_5N_2O_2(OH)$ [4]). Dasselbe krystallisirt in kleinen Nadeln.

Wenn man das normale Sulfat erhitzt, so zersetzt es sich unter heftiger Gasentwickelung und Bildung von freier Schwefelsäure, Sulfoxybenzoësäure und der sehr beständigen Verbindung $C_{14}H_{10}SO_8$ [5]), welche vielleicht folgende Constitution hat: $SO_2[C_6H_3(OH)CO_2H]_2$.

Metadiazobenzoësäureplatinichlorid, $(C_7H_5N_2O_2)_2PtCl_6$, erhält man durch Zusatz von Platinichlorid zu einer Lösung des Nitrats; es krystallisirt in gelben Prismen.

Metadiazobenzoësäureperbromid, $Br_2N{-}BrN . C_6H_4 . CO_2H$, fällt auf Zusatz einer Lösung von Brom in Bromwasserstoff zu der Lösung des Nitrats als Oel aus, welches bald zu gelben Prismen erstarrt und von Ammoniak in Diazobenzoësäureimid verwandelt wird (§. 354).

Metadiazobenzamidnitrat, $NO_3 . N_2 . C_6H_4 . CO . NH_2$, krystallisirt weissen, explosiven Nadeln.

Metadiazobenzonitrilnitrat, $NO_3 . N_2 . C_6H_4 . CN$, bildet explosive, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln oder Prismen [6]).

Paradiazobenzoësäurenitrat krystallisirt ebenfalls in weissen, explosiven Prismen [7]).

Nitrodiazobenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}N_2\\ CO\end{matrix}\right\rangle O$, entsteht, wenn δ-Nitroamidobenzoësäure in kalten, mit salpetriger Säure beinahe ge-

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **117**, 39; **135**, 121; Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1653. [2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **120**, 126. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1655. [4]) Handb. org. Chem. 1139. [5]) Jahresb. Chem. 1864, 351. [6]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 370. [7]) Jahresb. Chem. 1864, 353.

sättigten, absoluten Alkohol eingetragen wird und bildet hellgelbe, explosive Blättchen [1]).

Diazobenzolamidobenzoësäure, $C_6H_5 . N{=}N . NH . C_6H_4 . CO_2H$, entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat mit Metamidobenzoësäure mischt [2]). Nach Griess ist diese Verbindung identisch mit der, welche durch Zusammenbringen von Anilin mit Metadiazobenzoësäure erhalten wird und deren Formel man daher $C_6H_5 . NH . N{=}N . C_6H_4 . CO_2H$ schreibt, während Griess für beide folgende Formel $C_6H_5 . NH{=}NH{=}NH . C_6H_4 . CO_2H$ aufstellt (§. 161) [3]).

Auf die eine oder andere Weise erhält man einen gelben, krystallinischen Körper, welcher aus Aether in kleinen Blättchen krystallisirt und bei Einwirkung von Salzsäure sich unter Bildung von Metamidobenzoësäure, Metachlorbenzoësäure, Metoxybenzoësäure, Anilin, Phenol und Stickstoff zersetzen.

In Alkalien löst sich die Säure mit gelber Farbe; setzt man Baryumchlorid zu der nicht verdünnten ammoniakalischen Lösung, so scheidet sich das Baryumsalz in kleinen, hellgelben Krystallen aus.

Metadiazoamidobenzoësäure, $CO_2H . C_6H_4 . NH . N{=}N . C_6H_4 . CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Metamidobenzoësäure auf Metadiazobenzoësäure [4]) und daher auch als Zwischenproduct, wenn man Stickstofftrioxid in eine alkoholische Lösung von Metamidobenzoësäure leitet [5]). Sie bildet orangegelbe Krystallkörner, welche in Wasser, Weingeist, Aether u. s. w. fast unlöslich sind und bei 180° verpuffen. In Alkalien ist sie löslich und wird durch Säuren, selbst Essigsäure, wieder gefällt. Kocht man sie mit Salzsäure, so zerfällt sie unter Entwickelung von Stickstoff in Metamidobenzoësäure und Metachlorbenzoësäure. Sie ist eine ziemlich starke, zweibasische Säure, welche Carbonate zersetzt.

Paradiazoamidobenzoësäure erhielten Beilstein und Wilbrand, als sie eine gesättigte, alkoholische Lösung von Paramidobenzoësäure mit einer Lösung von Stickstofftrioxid in Alkohol übergossen. Sie ist ein orangegelbes Krystallpulver, welches in siedendem Alkohol nur wenig löslich ist [6]).

Isomere Verbindungen entstehen aus Metadiazobenzoësäure und Paramidobenzoësäure, und aus Paradiazobenzoësäure und Metamidobenzoësäure (Griess).

(344) Einwirkung von salpetriger Säure auf die Diamidobenzoësäuren. Setzt man Natriumnitrit zu einer neutralen Lösung von α-Diamidobenzoësäure, welche die Amide in der Parastellung enthält, so entsteht Paramidodiazobenzoësäure:

[1]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. **173**, 63. [2]) Griess, ibid. **137**, 63. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1619. [4]) Jahresb. Chem. 1864, 353. [5]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 1. [6]) Ibid. **128**, 269.

$$C_6H_3\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ -NH_2\\ \diagdown CO.OH\end{array} + NO_2H = C_6H_3\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ -N{=}N\\ \diagdown CO{-}O\end{array} + 2\,H_2O.$$

Sie ist nicht in Aether, wenig in heissem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in feinen Nadeln oder vierseitigen Blättchen von messinggelber Farbe und stark bitterem Geschmacke, welche beim Erhitzen verpuffen. Mit Basen vereinigt sie sich nicht, aber mit Säuren bildet sie Salze, welche krystallisiren, und sie verbindet sich auch mit Amidobasen und Phenolen zu Azokörpern [1]).

Auf die zwei Orthodiamidobenzoësäuren (β und γ) wirkt salpetrige Säure in folgender Weise ein:

$$C_6H_3\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ -NH_2\\ \diagdown CO.OH\end{array} + NO_2H = C_6H_3\begin{array}{l}\diagup NH\diagdown\\ -N{=}N\\ \diagdown CO.OH\end{array} + 2\,H_2O.$$

Die so erhaltenen Diazoimidobenzoësäuren krystallisiren in Nadeln und sind kräftige Säuren, deren Baryumsalze in kaltem Wasser schwer löslich sind [2]).

Metadiamidobenzoësäure verhält sich gegen salpetrige Säure ganz entsprechend dem Metadiamidobenzol. In sehr verdünnter Lösung tritt eine Gelbfärbung ein, welche Reaction so empfindlich ist, dass man noch einen Theil salpetrige Säure in fünf Millionen Theilen Wasser erkennen kann. In concentrirten Lösungen entsteht ein rothbrauner Niederschlag von Triamidoazobenzoësäure:

$$2\,C_6H_3\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ -NH_2\\ \diagdown CO.OH\end{array} + NO_2H = C_6H_3\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ -N{=}N{-}C_6H_2\\ \diagdown CO.OH\end{array}\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ -NH_2\\ \diagdown CO.OH\end{array} + 2\,H_2O.$$

Dieselbe ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren wieder gefällt [3]).

Hydrazinbenzoësäuren, $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH.NH_2\\ \diagdown CO.OH\end{array}$.

(345) Man erhält dieselben aus den Amidobenzoësäuren in derselben Weise, wie Phenylhydrazin aus Anilin (§. 163).

Orthohydrazinbenzoësäure ist in Weingeist und Aether ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln. Sie reducirt Fehling's Lösung, sowie Salze des Silbers und Quecksilbers schon in der Kälte und verbindet sich mit Basen und Säuren. Erwärmt man sie mit concentrirter Salzsäure oder erhitzt sie in einem

[1]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 200; 17, 603. [2]) Griess, ibid. 2, 436. [3]) Voit, Ann. Chem. Pharm. 99, 100; Griess, ibid. 154, 334; Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 606.

Strome von Kohlendioxid rasch auf 220⁰ bis 230⁰, so entsteht das Anhydrid oder:

Orthobenzoylhydrazid, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix}\right\rangle NH$. Dasselbe bildet Krystalle, welche schwer in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich sind, sauer reagiren und leicht von Alkalien gelöst werden. Es verbindet sich nicht mit Säuren, reducirt weder Fehling's Lösung noch Quecksilbersalze, scheidet aber aus ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte einen Metallspiegel ab [1]).

Metahydrazinbenzoësäure ist nicht in Aether, schwer in Weingeist und heissem Wasser löslich und krystallisirt in gelblichen Blättchen, welche bei 186⁰ unter Zersetzung schmelzen, sauer reagiren, sich mit Säuren und Basen verbinden und Fehling's Lösung reduciren. Salpetrige Säure verwandelt sie in Metadiazobenzoësäureimid:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO_2H \\ NH{-}NH_2 \end{matrix}\right. + NO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO_2H \\ N{-}{-}N \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Dasselbe ist eine einbasische Säure, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem schwer und in Alkohol leicht löslich ist und in dünnen Blättchen krystallisirt, welche bei 160⁰ schmelzen.

Mit Diazobenzolnitrat setzt sich die Metahydrazinbenzoësäure in Diazobenzoësäureimid, Metamidobenzoësäure, Diazobenzolimid und Anilin um [2]).

Azoderivate der Benzoësäure.

(346) Dieselben entstehen, analog anderen Azoverbindungen, durch Reduction der Nitrobenzoësäuren, wobei folgende Körper entstehen:

Azoxybenzoësäuren	Azobenzoësäuren	Hydrazobenzoësäuren
$O\left\langle\begin{matrix} N.C_6H_4.CO_2H \\ \vert \\ N.C_6H_4.CO_2H \end{matrix}\right.$	$\begin{matrix} N.C_6H_4.CO_2H \\ \Vert \\ N.C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$	$\begin{matrix} HN.C_6H_4.CO_2H \\ \vert \\ HN.C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$.

Orthoazoxybenzoësäure erhielt Griess, indem er gleiche Theile Orthonitrobenzoësäure und Aetzkali mit Alkohol erwärmte [3]). Man erhält sie auch, neben Orthonitrotoluol, wenn man Orthonitrobenzylalkohol mit Kalilauge kocht [4]). Sie ist wenig in Wasser löslich und krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen, weissen, rhombischen Prismen, welche unter Zersetzung schmelzen. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und bildet spiessige Krystalle.

[1]) Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 679. [2]) Griess, ibid. **9**, 1657; Fischer, ibid. **10**, 1335. [3]) Ibid. **7**, 1611. [4]) Jaffé, Hoppe-Seyler's Zeitschr. **2**, 57.

Orthoazobenzoësäure entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Natriumorthonitrobenzoat. Sie ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen, dunkelgelben Nadeln, welche bei 237° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Ihr gelbes Baryumsalz krystallisirt mit sieben Molecülen Wasser in Prismen oder mit neun Molecülen in Nadeln [1]).

Orthohydrazobenzoësäure bildet sich, wenn man eine concentrirte alkalische Lösung der Azoxybenzoësäure mit Natriumamalgam behandelt [2]). Sie krystallisirt aus Weingeist in farblosen, länglich runden Blättchen oder mikroskopischen Prismen und geht durch Oxydation leicht in die vorhergehende Verbindung über.

Metazoxybenzoësäure ist nicht in Wasser, schwer in Weingeist und Aether löslich und bildet mikroskopische Nadeln oder Blättchen. Ihr Baryumsalz ist ein sehr schwer löslicher Niederschlag [3]).

Metazobenzoësäure wurde zuerst von Neubauer durch Oxydation von Metamidobenzoësäure mit Kaliumpermanganat erhalten, aber nicht weiter untersucht [4]). Beilstein und Wilbrand fanden dann, dass durch Einwirkung von Zink auf eine alkalische Lösung von Metanitrobenzoësäure eine Säure entsteht, welche ihrer Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen Nitrobenzoësäure und Amidobenzoësäure liegt [5]). Strecker, welcher sie mittelst Natriumamalgam darstellte, nannte sie Azobenzoësäure [6]). Sie entsteht auch durch Einwirkung von Zink auf Ammoniummetanitrobenzoat [7]).

Säuren scheiden sie aus ihren Salzen als hellgelben, schleimigen Niederschlag ab, welcher beim Erwärmen mit Weingeist pulverig wird und in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich ist. Das fast unlösliche Baryumsalz bildet mikroskopische, rhombische Blättchen mit fünf Molecülen Wasser.

Destillirt man sie mit Kalk, so entsteht Azophenylen, $C_{12}H_8N_2$, während ihr Kupfersalz bei der trockenen Destillation Azobenzol liefert [8]).

Metahydrazobenzoësäure erhielt Strecker, als er eine heisse alkalische Lösung der Azosäure mit Eisenvitriol und dann Salzsäure versetzte. Sie entsteht auch durch längere Einwirkung von Natriumamalgam und anderen Reductionsmitteln. Sie ist amorph, nicht in Wasser und wenig in Weingeist löslich. In alkalischer Lösung oxydirt sie sich leicht zu der vorhergehenden Verbindung und beim Kochen mit concentrirter Salzsäure erleidet sie analog dem Hydrazobenzol eine moleculare Umlagerung (§. 174), indem Diamidodiphensäure, $C_{12}H_6(NH_2)_2(CO_2H)_2$, entsteht [9]).

[1]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1869. [2]) Griess, ibid. **7**, 1612. [3]) Griess, Jahresber. 1864, 352. [4]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 70. [5]) Ibid. **128**, 267. [6]) Ibid. **129**, 129. [7]) Sokolow, Journ. prakt. Chem. **93**, 425; Liebert, ibid. **93**, 429. [8]) Claus, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 41. [9]) Griess, ibid. **7**, 1609; Schultz, Ann. Chem. Pharm. **196**, 18.

Parazobenzoësäure ist in Weingeist, Wasser und Aether fast unlöslich und bildet einen gelblichen oder röthlichen Niederschlag, welcher beim Kochen pulverig wird und gegen 240⁰ schmilzt [1]). Das Baryumsalz ist ein fleischrother Niederschlag; bei der Destillation des Calciumsalzes entsteht Azophenylen (Claus).

Parahydrazobenzoësäure ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln; ihre alkalische Lösung absorbirt Sauerstoff unter Bildung der Azosäure.

Diazoxybenzoësäure, $O\langle\begin{smallmatrix}N\\|\\N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3.CO_2H$. Wenn man δ-Dinitrobenzoësäure in Natronlauge löst und Natriumamalgam zusetzt, so färbt sich die Flüssigkeit schwarz, bleibt aber vollkommen klar und erscheint bei grosser Verdünnung braun. Säuren fällen daraus Diazoxybenzoësäure als amorphes, sammtschwarzes Pulver, das in Wasser, Weingeist, Aether u. s. w. unlöslich ist und sich beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen zersetzt. Die Alkalisalze sind mit schwarzer Farbe in Wasser löslich; die Salze anderer Metalle sind schwarze Niederschläge. Das Baryumsalz ist, bei etwa 70⁰ getrocknet, so elektrisch, dass die einzelnen Theilchen stundenlang herumhüpfen, welche Eigenschaft es bei höherer Temperatur verliert.

Zinn und Salzsäure reduciren die Säure zu δ-Diamidobenzoësäure.

Isodiazoxybenzoësäure wird ebenso aus β-Dinitrobenzoësäure gewonnen und gleicht der vorhergehenden Verbindung, wird aber von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen [2]).

Azonitromethanbenzoësäure, $NO_2.CH_2N{=}NC_6H_4.CO_2H$, entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von reiner, salpetersaurer Metadiazobenzoësäure mit einer verdünnten Lösung von Nitromethan in Kalilauge mischt und nach einiger Zeit überschüssige Salzsäure zusetzt. Sie ist leicht in heissem Weingeist und Aether, schwer in kochendem Wasser löslich, und krystallisirt in sternförmig gruppirten, gelbrothen Blättchen, welche fast geschmacklos sind und beim Erhitzen verpuffen. In ihrer ammoniakalischen Lösung erzeugt Silbernitrat einen tiefrothen Niederschlag [3]).

Azoacetessigbenzoësäure, $\begin{matrix}NC_6H_4.CO_2H\\ \| \\ NCH(CO.CH_3)CO_2H\end{matrix}$, erhält man durch Einwirkung von schwefelsaurer Metadiazobenzoësäure auf Acetessigester, wobei man wie bei der Darstellung der vorhergehenden Verbindung verfährt. Durch Salzsäure wird sie als hellgelber, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag abgeschieden, der in kochen-

[1]) Reichenbach und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. **129**, 144; Bilfinger, ibid. **135**, 154. [2]) Meyer u. Michler, Ann. Chem. Pharm. **175**, 152; Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 746; **7**, 422. [3]) Griess, ibid. **18**, 961.

dem Wasser unlöslich ist und aus heissem Alkohol in schmalen Blättchen oder Nädelchen krystallisirt, die bitter schmecken. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt sie zu einem Oel, das beim Erkalten wachsartig erstarrt, bei höherer Temperatur aber, unter Abscheidung von viel Kohle, schwach verpufft. Das Silbersalz ist ein hellgelber, amorpher Niederschlag.

Azomalonbenzoësäure, $\begin{matrix} NC_6H_4.CO_2H \\ \| \\ NCH(CO_2H)_2 \end{matrix}$, erhielt Griess in ähnlicher Weise aus Malonsäureäther. Aus dem Producte scheidet sie Salzsäure als feurig gelbrothen, amorphen Niederschlag aus, der aus heissem Alkohol in mikroskopischen Blättchen oder Nädelchen krystallisirt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Aufschäumen und Verkohlung.

Monosulfobenzoësäuren, $C_6H_4\begin{cases} SO_3H \\ CO_2H \end{cases}$.

(347) Orthosulfobenzoësäure bildet sich neben Orthosulfamidbenzoësäure, wenn man Orthotoluolsulfamid mit Kaliumpermanganat oxydirt. Setzt man Salzsäure zum Filtrat, so fällt das Anhydrid der Sulfamidsäure aus und in Lösung bleibt saures Kaliumorthosulfobenzoat, das in grossen, monoklinen Tafeln krystallisirt [1]).

Man erhält sie auch aus der Diazoverbindung der Anthranilsäure durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Schwefeldioxid [2]).

Sie krystallisirt aus Wasser in grossen, monoklinen, nicht zerfliesslichen Tafeln, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht Salicylsäure [3]).

Saures Baryumorthosulfobenzoat, $(C_7H_5SO_5)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser weniger löslich als das normale Salz.

Orthosulfamidbenzoësäure ist im freien Zustande nicht bekannt, da sie, durch Säuren aus ihren Salzen abgeschieden, sogleich in das Anhydrid übergeht:

$$C_6H_4\begin{cases} SO_2.NH_2 \\ CO.OH \end{cases} = C_6H_4\begin{cases} SO_2 \\ CO \end{cases}NH + H_2O.$$

Dasselbe ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und Weingeist löslich und bildet Krystalle, welche bei 220° schmelzen und süsser als Zucker schmecken. Auch die in Wasser leicht löslichen Salze haben einen süssen Geschmack. Erhitzt man das Anhydrid oder Benzoylsulf-

1) Remsen, Ann. Chem. Pharm. **178**, 293; Fahlberg u. Remsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 471. 2) Wiesinger, ibid. **12**, 1349. 3) Böttinger, ibid. **8**, 374.

inid, wie es auch genannt wird, mit Salzsäure auf 150°, so verwandelt es sich in Orthosulfobenzoësäure. Von Phosphorpentachlorid wird es nicht angegriffen.

Nach Fahlberg und List[1]) wirkt es stark antiseptisch, und da seine stark verdünnte Lösung ebenso süss wie eine concentrirte Lösung von Rohrzucker schmeckt, glauben sie, dass es vielfache praktische Verwendung finden kann. So konnte man es als Versüssungsmittel bei der Diät von Diabetikern benutzen und auch in vielen anderen Fällen als ein billiges Ersatzmittel für Zucker. Sie schlagen für dasselbe den unpassenden Namen „Saccharin" vor, womit man bekanntlich das Lacton der Saccharinsäure bezeichnet (Bd. 3, §. 904).

(348) Metasulfobenzoësäure. Mitscherlich fand 1834, dass Benzoësäure sich mit wasserfreier Schwefelsäure, SO_3, zu einer Säure vereinigt, deren wässerige Lösung man kochen, abdampfen und den Rückstand auf 150° und darüber erhitzen kann, ohne dass Zersetzung stattfindet. Auch ihr Baryumsalz kann mit Kalilauge gekocht werden, ohne dass Schwefelsäure austritt. Er sagt: „Ich schlage vor, sie einstweilen Benzoëschwefelsäure zu nennen, da die complicirte Zusammensetzung nur einen Namen zulässt, welcher auf die Zusammensetzung hindeutet, ohne sie vollständig anzugeben" [2]).

Fehling, welcher ihre Salze genauer untersuchte, beobachtete, dass sie beim Erhitzen mit einem Ueberschusse von Kalihydrat bis zur vollständigen Zersetzung einen Rückstand geben, der schwefligsaures und schwefelsaures Kali enthält, ein Verhalten, was den unterschwefelsauren Salzen zukommt. „Diese Säure enthält daher keine Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure", weshalb er sie Benzoëunterschwefelsäure nannte [3]).

Besonders ausführlich wurde sie dann von Limpricht und v. Uslar untersucht, welche sie als Sulfonsäure erkannten [4]).

Dieselbe entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzonitril [5]) und Benzoylchlorid [6]), sowie beim Erwärmen des letzteren mit Silbersulfat [7]), und beim Behandeln von Metadiazoamidobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von Schwefeldioxid [8]).

Um Metasulfobenzoësäure darzustellen, leitet man den Dampf von Schwefeltrioxid zu vorher geschmolzener und fein gepulverter Benzoësäure, bis eine durchscheinende Masse entstanden ist, oder man erwärmt zwei Theile Benzoësäure einige Zeit mit einem Theile rauchender Schwefelsäure. Das Product enthält, ausser freier Schwefelsäure und

[1]) Journ. soc. chem. Ind. **4**, 608; Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, Ref. 374. [2]) Ann. Chem. Pharm. **12**, 314. [3]) Ibid. **27**, 322. [4]) Ibid. **102**, 239; **106**, 27. [5]) Buckton u. Hofmann, ibid. **100**, 155. [6]) Oppenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 735. [7]) Carius und Kämmerer, Ann. Chem. Pharm. **131**, 155; Ador und Oppenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 738; Kämmerer, ibid. **4**, 219. [8]) Vollbrecht u. Wiesinger, ibid. **10**, 1715.

Metasulfobenzoësäure, auch etwas Parasulfobenzoësäure [1]). Man verdünnt mit Wasser, setzt Baryumcarbonat hinzu, so lange sich noch Kohlendioxid entwickelt und fügt Salzsäure zu dem heissen Filtrat. Beim Erkalten krystallisirt zunächst das saure Salz der Parasäure aus und dann das der Metasäure, welches man durch Umkrystallisiren reinigt.

Man kann auch das Reactionsproduct mit Kalkmilch sättigen, das Filtrat mit Kaliumcarbonat behandeln und das so erhaltene Kaliumsalz umkrystallisiren [2]).

Metasulfobenzoësäure ist eine farblose, krystallinische Masse, welche an feuchter Luft zerfliesst, an trockener aber wieder fest wird. Beim Kochen mit Salpetersäure wird sie nicht verändert. Schmilzt man sie mit Kali, so entsteht Metoxybenzoësäure (Barth) und mit Natriumformiat bildet sich Isophtalsäure (V. Meyer).

Metasulfobenzoate. Die Metasulfobenzoësäure ist eine kräftige, zweibasische Säure, welche selbst Baryumchlorid und Baryumnitrat zersetzt. Ihre normalen Salze sind meistens leicht, die sauren schwerer löslich.

Normales Kaliummetasulfobenzoat, $C_7H_4SO_5K_2$, bildet schöne zerfliessliche Krystalle; das saure Salz, $C_7H_5SO_5K$, krystallisirt in langen Nadeln, welche $2^1/_2$ oder 5 Molecüle Wasser enthalten und in Wasser und Weingeist leicht löslich sind [3]).

Normales Baryummetasulfobenzoat, $C_7H_4SO_5Ba + 3H_2O$, ist sehr leicht löslich und bildet nur schwierig schöne Krystalle; gewöhnlich setzt es sich in Rinden ab. Das saure Salz, $(C_7H_5SO_5)_2Ba + 3H_2O$, löst sich in 20 Theilen kaltem Wasser, leicht in heissem und Weingeist und krystallisirt in monoklinen Prismen.

Normales Bleimetasulfobenzoat, $C_7H_4SO_5Pb + 2H_2O$, ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem und bildet feine, strahlenförmig vereinigte, dem Wawellit ähnliche Krystalle.

Silbermetasulfobenzoat, $C_7H_4SO_5Ag_2 + H_2O$, krystallisirt in gelben, leicht löslichen Prismen.

Normales Aethylmetasulfobenzoat, $C_7H_4SO_5(C_2H_5)_2$, erhält man aus dem Chlorid der Säure und absolutem Alkohol als schwach ätherisch riechende, dicke Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt, in Wasser löslich ist und beim Erhitzen damit in Weingeist und die Säure zerfällt.

Saures Aethylmetasulfobenzoat oder Aethylmetasulfobenzoësäure, $C_7H_5SO_5 . C_2H_5$. Das Ammoniumsalz derselben, $C_7H_4SO_5(NH_4)C_2H_5$, erhält man durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung des normalen Aethers oder durch Einwirkung von

[1]) Ann. Chem. Pharm. **178**, 275. [2]) Barth, ibid. **148**, 33. [3]) Otto, ibid. **122**, 155.

weingeistigem Ammoniak auf das Chlorid. Es krystallisirt in grossen, vierseitigen, wasserhellen Tafeln. Fällt man das Ammoniak mit Platinchlorid und befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Platin, so erhält man eine Lösung der freien Säure, deren Salze leicht löslich sind und gut krystallisiren. Von den zwei Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases} SO_3H \\ CO_2.C_2H_5 \end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases} SO_3.C_2H_5 \\ CO_2H \end{cases}$$

stellt wohl die erste ihre Constitution dar.

Metasulfobenzoylchlorid, $C_7H_4SO_3Cl_2$, erhält man durch Erwärmen der trockenen Säure mit Phosphorpentachlorid; man destillirt dann das Phosphoroxychlorid ab und wäscht den Rückstand mit Wasser. Es ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, die schwach aber unangenehm riecht und bei der Destillation in Schwefeldioxid und Metachlorbenzoylchlorid zerfällt. Letzteres bildet sich auch, wenn man die Verbindung mit Phosphorpentachlorid auf 140^0 bis 150^0 erhitzt. Lässt man es längere Zeit mit Wasser in Berührung oder wirkt auf die Säure mit einem Molecül Phosphorpentachlorid ein, so entsteht das Monochlorid:

$$C_6H_4\begin{cases} SO_2.OH \\ COCl \end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases} SO_2Cl \\ CO.OH \end{cases}.$$

Dasselbe scheidet sich aus Aether in Warzen ab und wird von kochendem Wasser u. s. w. unter Bildung von Metasulfobenzoësäure zersetzt.

Metasulfobenzamid, $C_7H_4SO_3(NH_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf das Chlorid. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich; aus heissem Wasser oder Weingeist krystallisirt es in Nadeln mit einem Molecül Wasser und aus absolutem Alkohol scheidet es sich in kleinen, glasglänzenden, wasserfreien Krystallen ab.

Wenn man es mit Phosphorpentachlorid erwärmt, so findet folgende Reaction statt:

$$C_6H_4\begin{cases} SO_2.NH_2 \\ CO.NH_2 \end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases} SO_2.NH_2 \\ CCl{=}NH \end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

Das so gebildete Imidochlorid ist nicht rein erhalten worden [1]); bei der Destillation zerfällt es unter Bildung von Metachlorbenzonitril, während Wasser oder Ammoniak es in Sulfamidbenzonitril, $CN.C_6H_4.SO_2.NH_2$, verwandeln, das aus Alkohol in schönen Krystallen, welche bei 152^0 bis 153^0 schmelzen, erhalten wird.

[1]) Huth und Wallach, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 427.

Metasulfamidbenzoësäure, $C_7H_7NSO_4$, entsteht, wenn man das Nitril oder Amid mit Kalilauge erhitzt:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2.NH_2\\CO.NH_2\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}SO_2.NH_2\\CO.OK\end{cases} + NH_3.$$

Sie ist wenig in kaltem Wasser löslich und krystallisirt aus heissem in dem Kaliumchlorat ähnlichen Schuppen, welche über 200° schmelzen. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze krystallisiren.

Aethylmetasulfamidbenzoat, $C_7H_6(C_2H_5)NSO_4$, erhält man durch Erhitzen des Silbersalzes mit Aethyljodid oder Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure. Ferner bildet es sich, wenn man Ammoniak in eine ätherische, weingeisthaltige Lösung von Sulfobenzoylchlorid einleitet. Es krystallisirt aus Weingeist in schönen, monoklinen Prismen [1]).

Metathiohydrobenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}SH\\CO_2H\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Metasulfobenzoylchlorid. Sie ist ziemlich in Wasser, leichter in Weingeist löslich und sublimirt in einem Strome von Kohlendioxid in zarten flachen Nadeln, welche bei 146° bis 147° schmelzen. Im feuchten Zustande, schneller durch Einwirkung von Bromwasser, oxydirt sie sich zu Metadithiobenzoësäure, $S_2(C_6H_4.CO_2H)_2$, welche kaum in Wasser und nur schwer in Weingeist löslich ist und daraus in kurzen Nadeln krystallisirt, welche bei 246° bis 247° schmelzen [2]).

(349) Parasulfobenzoësäure entsteht durch Oxydation der Paratoluolsulfonsäure, die man nicht rein darzustellen braucht, sondern man verwendet das Gemisch der drei isomeren Säuren, welches man durch Auflösen von Toluol in Schwefelsäure erhält und in welchem die Paraverbindung bedeutend vorwiegt, die, wie auch die Metasäure, leicht oxydirt wird, während die Orthosäure unverändert bleibt (Remsen).

Man löst 100 g Toluol in möglichst wenig rauchender Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, neutralisirt in Kreide und dampft auf ein kleines Volumen ein, setzt eine warme Lösung von 350 g Kaliumpermanganat zu, verdünnt auf fünf Liter und erwärmt, bis eine farblose Lösung entsteht. Zum Filtrat fügt man Salzsäure und Baryumchlorid und reinigt das sich ausscheidende saure Baryumsalz durch Umkrystallisiren; man erhält so 200 g desselben [3]).

Sie entsteht auch durch Einwirkung alkoholischer, schwefliger Säure auf Paradiazobenzoësäure (Vollbrecht und Wiesinger).

Parasulfobenzoësäure ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in nicht zerfliesslichen Nadeln, welche unter Zersetzung gegen 200°

[1]) Hart, Amer. chem. Journ. 1, 342. [2]) Frehrichs, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 792. [3]) Hart, Amer. chem. Journ. 1, 342.

schmelzen. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Paraoxybenzoësäure und mit Kaliumformiat giebt sie Terephtalsäure.

Das Kaliumsalz bildet durchsichtige, leicht lösliche Nadeln.

Normales Baryumparasulfobenzoat, $C_7H_4SO_5Ba + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen, ziemlich löslichen Nadeln. Das saure Salz, $(C_7H_5SO_5)_2Ba + 3H_2O$, ist auch in heissem Wasser schwer löslich und bildet lange, flache, glänzende Nadeln.

Parasulfamidbenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}SO_2.NH_2\\CO.OH\end{cases}$, entsteht durch Oxydation von Paratoluolsulfamid mit Chromsäurelösung. Sie ist fast nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser und leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in langen, flachen, glänzenden Prismen.

Disulfobenzoësäuren, $C_6H_3\begin{cases}SO_3H\\CO_2H.\\SO_3H\end{cases}$

(350) α-Disulfobenzoësäure (2:4) entsteht durch Oxydation von α-Toluoldisulfonsäure [1]). Sie ist leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich und wird aus concentrirter Salzsäure in grossen Krystallen erhalten, welche über 285° schmelzen. Erhitzt man sie mit Aetzkali, so entsteht unter 250° die bei 204° schmelzende asymmetrische Dioxybenzoësäure; beim stärkeren Erhitzen aber bildet sich Resorcin.

β-Disulfobenzoësäure (3:5) erhält man durch Erhitzen von Benzoësäure mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorpentoxid auf 250°. Sie ist eine weisse, hygroskopische Krystallmasse, welche, mit Aetzkali geschmolzen, die bei 232° bis 233° schmelzende symmetrische Dioxybenzoësäure giebt, während beim Erhitzen mit Natron auf 350° sich Resorcin bildet [2]).

Beide Verbindungen sind starke dreibasische Säuren.

Chlorsulfobenzoësäuren, $C_6H_3Cl\begin{cases}SO_3H\\CO_2H\end{cases}$.

(351) Man kennt vier derselben, von denen eine durch Oxydation von Orthochlortoluolsulfonsäure erhalten wurde [3]). Die zweite entsteht durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Metachlorbenzoësäure [4]), und die zwei letzten, von denen nur eine näher untersucht wurde, hat man aus Parachlorbenzoësäure gewonnen [5]).

1) Blomstrand, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 1084; Fahlberg, Amer. chem. Journ. **2**, 181. 2) Barth u. Senhofer, Ann. Chem. Pharm. **159**, 217. 3) Hübner und Majert, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 792. 4) Otto, Ann. Chem. Pharm. **123**, 216. 5) Böttinger u. Cöllen, ibid. **191**, 29.

Bromsulfobenzoësäuren, $C_6H_3Br\begin{cases}SO_3H\\CO_2H\end{cases}$.

Von diesen ist ebenfalls eine durch Oxydation von Orthobromtoluolsulfonsäure dargestellt worden [1]. Die zweite hat man aus Metabrombenzoësäure und Schwefeltrioxid erhalten [2]. Zwei andere entstehen durch Oxydation der isomeren Parabromtoluolsulfonsäuren [3], von welchen eine auch aus Parabrombenzoësäure gewonnen wurde [4].

Nitrosulfobenzoësäuren, $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}SO_3H\\CO_2H\end{cases}$.

(352) Schon 1840 stellte Mulder eine Nitrosulfobenzoësäure durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Metanitrobenzoësäure dar, welche er nicht weiter untersuchte. Limpricht und v. Uslar erhielten dann eine durch Nitriren von Metasulfobenzoësäure [5]. Auf dieselbe Weise stellte Remsen eine andere aus Parasulfamidbenzoësäure dar [6], welche Hart dann durch Nitriren von Parasulfobenzoësäure erhielt. Letzterer bereitete dann eine andere Isomere aus Orthosulfobenzoësäure und zwei weitere durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluolsulfonsäuren.

Amidosulfobenzoësäuren.

Zwei derselben sind aus Metamidobenzoësäure und Schwefelsäure erhalten worden [7]. Eine derselben, sowie drei andere entstehen durch Reduction der Nitrosulfobenzoësäuren [8].

Benzophosphinsäure, $C_6H_4\begin{cases}PO(OH)_2\\CO.OH\end{cases}$.

(353) Man erhält dieselbe leicht, indem man 10 g Paratolylphosphinsäure in einem Liter Wasser löst, einen Ueberschuss von Aetzkali zusetzt und zu der auf 50° erwärmten Flüssigkeit eine Lösung von 18·4 g Kalium-

[1] Hübner und Retschy, Ann. Chem. Pharm. **169**, 45. [2] Hübner und Upmann, Zeitsch. Chem. 1870, 295; Hübner u. Lennep, ibid. 1871, 67. [3] Hübner und Post, Ann. Chem. Pharm. **169**, 6. [4] Böttinger, ibid. **191**, 13. [5] Böttinger, ibid. **106**, 27. [6] Ibid. **178**, 288; Hart, Amer. chem. Journ. **1**, 342. [7] Griess, Journ. prakt. Chem. [2] **5**, 244. [8] Limpricht und v. Uslar; Hart.

permanganat zufügt. Nach etwa einer Woche ist letzteres reducirt, worauf man filtrirt, mit Essigsäure übersättigt und eindampft. Aus dem Rückstande zieht man mit Weingeist das Kaliumacetat aus und löst das zurückbleibende saure Kaliumbenzophosphinit in heisser concentrirter Salzsäure, woraus beim Erkalten die Benzophosphinsäure in durchsichtigen, glänzenden, gestreiften Tafeln krystallisirt, welche leicht in Wasser löslich sind und daraus in verfilzten, atlasglänzenden Nadeln krystallisiren.

Sie schmilzt erst über 300^0 und zersetzt sich bei etwas stärkerem Erhitzen, indem ein Theil verkohlt, während ein anderer in Benzoësäure und Metaphosphorsäure zerfällt. Von Brom und Wasser wird sie bei 130^0 nicht angegriffen, während die Tolylphosphinsäure davon schon bei gewöhnlicher Temperatur in Phosphorsäure und Bromtoluol gespalten wird. Sie ist eine dreibasische Säure, bildet aber leicht saure Salze.

Saures Kaliumbenzophosphinat, $C_6H_4(PO_3H_2)CO_2K + H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln, welche leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich sind. Setzt man Salzsäure zu seiner Lösung, so scheidet sich das übersaure Salz, $C_6H_4(PO_3H_2)CO_2K + C_6H_4(PO_3H_2)CO_2H$, aus, welches aus heissem Wasser in kleinen Prismen krystallisirt. Man erhält es auch als einen dem Weinstein ähnlichen Niederschlag, wenn man die freie Säure zu der mässig concentrirten Lösung eines Kaliumsalzes setzt.

Silberbenzophosphinat, $C_6H_4(PO_3Ag_2)CO_2Ag$, erhält man als amorphen Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure. Erhitzt man es mit Methyljodid, so entsteht der Methylester, eine dicke Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung siedet.

Benzophosphinchlorid, $C_6H_4(POCl_2)COCl$, bildet sich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Säure; es ist eine krystallinische Masse, schmilzt bei 83^0, siedet bei 315^0 und wird von kaltem Wasser kaum angegriffen, von siedendem aber leicht zersetzt [1].

Trimethylphosphorbenzbetaïn, $C_6H_4(CO.O)P(CH_3)_3 + 3H_2O$. Das Chlorid desselben entsteht durch Oxydation von Trimethylparatolylphosphoniumchlorid mit Kaliumpermanganat:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix}\right. + 3O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Es krystallisirt in kurzen, glänzenden Prismen, welche leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich sind. Die durch Alkalien daraus abgeschiedene Base krystallisirt aus heissem Weingeist in schönen Rhomboëdern, welche an der Luft verwittern. Erhitzt man das Chlorid mit überschüssiger Kalilauge, so zerfällt es unter Bildung von Benzoësäure und Trimethylphosphinoxid.

[1]) Michaelis und Panek, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 405.

Dimethylphosphinoxidbenzoësäure, $C_6H_4.PO(CH_3)_2.CO_2H$, bildet sich durch Oxydation von Dimethyltolylphosphinoxid und krystallisirt in Prismen, welche schwach sauer schmecken, bei 243° schmelzen, fast unzersetzt sublimiren und beim Erhitzen mit Kalilauge sehr beständig sind [1]).

Benzarsinsäuren.

(354) Benzarsinsäure, $C_6H_4(AsO_3H_2)CO_2H$, erhält man aus Paratolylarsinsäure durch Oxydation in alkalischer Lösung. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in grossen, durchsichtigen Tafeln oder perlmutterglänzenden Blättchen. Erhitzt man sie, so entsteht das Anhydrid oder Arsinobenzoësäure, $C_6H_4(AsO_2)CO_2H$, welche der Paranitrobenzoësäure entspricht und ein gelbliches, in heissem Weingeist lösliches Pulver bildet.

Uebersaures Kaliumbenzarsinat, $C_6H_4(AsO_3H_2)CO_2K + C_6H_4(AsO_3H_2)CO_2H$, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, durchsichtigen, triklinen Tafeln.

Saures Calciumbenzarsinat, $C_6H_4\begin{cases}AsO(OH)O \\ CO \text{———} O\end{cases}Ca + H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche, perlmutterglänzende Blättchen.

Silberbenzarsinat, $C_6H_4(AsO_3Ag_2)CO_2Ag$, ist ein amorpher Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit Methyljodid den krystallinischen Methylester giebt.

Benzarsenchlorid, $C_6H_4(AsCl_2)CO_2H$, erhält man durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Säure:

$$C_6H_4(AsO_3H_2)CO_2H + 2\,PCl_3 =$$
$$C_6H_4(AsCl_2)COCl + POCl_3 + P(OH)_3.$$

Das Reactionsproduct liefert beim vorsichtigen Zusatze von Wasser das Chlorid, welches in Nadeln krystallisirt, die bei 157° bis 158° schmelzen und von kochendem Wasser zersetzt werden.

Benzarsenjodid, $C_6H_4(AsJ_2)CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf die Säure und krystallisirt aus Chloroform in schönen, gelben Nadeln, welche bei 153° schmelzen.

Benzarsenige Säure, $C_6H_4As(OH)_2CO_2H$, erhält man durch Lösen des Jodids in Soda und Fällen mit Salzsäure als krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, welche bei 160° in das Anhydrid, $C_6H_4(AsO)CO_2H$, übergehen.

Calciumbenzarsenit, $[C_6H_4(AsO_2H_2)CO_2]_2Ca$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen ein Molecül Wasser

[1]) Michaelis und Czimatis, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2018.

abgeben. In seiner Lösung wird durch Silbernitrat ein weisser Niederschlag von Silberbenzarsenit, $C_6H_4(AsO)CO_2Ag$, erzeugt.

Dibenzarsinsäure, $(C_6H_4.CO_2H)_2AsO.OH$, entsteht durch Oxydation von Paraditolylarsinsäure mit Kaliumpermanganat und bildet feine, glänzende Blättchen, welche kaum in Wasser und schwer in Salzsäure und Weingeist löslich sind. Ihre Salze krystallisiren schlecht.

Dibenzarsenjodid, $(C_6H_4.CO_2H)_2AsJ$, erhält man durch Erhitzen der Säure mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor.

Es ist eine krystallinische, in Weingeist und Aether lösliche Masse, welche über 280° schmilzt.

Dibenzarsenige Säure, $(C_6H_4.CO_2H)_2AsOH$, erhält man durch Zersetzung des Jodids mit Natriumcarbonat; auf Zusatz von Salzsäure erhält man sie als krystallinischen Niederschlag, welcher schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich ist.

Calciumdibenzarsenit, $HOAs(C_6H_4.CO_2)_2Ca + 2H_2O$, wird aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol als weisses Pulver gefällt.

Tribenzarsinsäure, $(HO)_2As(C_6H_4.CO_2H)_3$, entsteht durch Oxydation des Tritolylarsins; sie ist in Wasser ziemlich löslich und scheidet sich aus Alkohol in Krusten und aus Aether in körnigen Krystallen ab.

Kaliumtribenzarsinat, $AsO(C_6H_4.CO_2K)_3$, scheidet sich aus Weingeist in krystallinischen Krusten, welche leicht in Wasser löslich sind, ab.

Tribenzarsenige Säure oder Arsentribenzoësäure, $As(C_6H_4.CO_2H)_3$, erhält man durch Reduction der Tribenzarsinsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor; sie krystallisirt aus Aether in kleinen, farblosen Nadeln.

Natriumarsentribenzoat, $As(C_6H_4.CO_2Na)_3 + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, kurzen Nadeln. Das Silbersalz ist ein gelblicher Niederschlag [1]).

[1]) La Coste, Ann. Chem. Pharm. 208, 1.

Oxybenzylgruppe.

Oxybenzylalkohole, $C_6H_4\langle^{OH}_{CH_2.OH}$.

(355) Orthoxybenzylalkohol. Piria fand 1845, dass das in der Weidenrinde enthaltene Salicin durch Einwirkung von verdünnten Säuren oder Emulsin (§. 279) in Traubenzucker und eine Verbindung gespalten wird, welche er, um an ihren Ursprung zu erinnern, Saligenin nannte[1]):

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2.$$

Dieselbe Verbindung, welche später auch Salicylalkohol genannt wurde, weil man fand, dass sie zur Salicylsäure in derselben Beziehung steht, wie Benzylalkohol zu Benzoësäure, erhielten Beilstein und Reineke durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Salicylaldehyd[2]), und Greene fand, dass derselbe sich auch bildet, wenn man Phenol mit Methylenchlorid und Natronlauge erhitzt[3]):

$$C_6H_5.ONa + CH_2Cl_2 + NaOH = C_6H_4\langle^{OH}_{CH_2.OH} + 2NaCl.$$

Um ihn darzustellen, eignet sich die Zersetzung des Salicins mit verdünnten Säuren nicht, da ein Theil des Alkohols in Saliretin (siehe unten) verwandelt wird, sondern man verfährt nach Piria auf folgende Weise. Man übergiesst 50 Theile Salicin mit 200 Theilen Wasser und setzt 3 Theile Emulsin zu, welches man erhält, indem man ausgepresste Mandeln mit der dreifachen Menge Wasser zwei Stunden macerirt und die Lösung mit Alkohol fällt. Nach zwölf Stunden ist der grösste Theil des Saligenins auskrystallisirt; das in Lösung befindliche gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Um das Product zu reinigen, krystallisirt man es aus heissem Benzol um[4]).

Orthoxybenzylalkohol löst sich bei 22° in 15 Theilen Wasser und ist in kochendem in fast jedem Verhältnisse und auch leicht in Weingeist

[1]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 37. [2]) Beilstein u. Reineke, ibid. **128**, 179. [3]) Amer. chem. Journ. **2**, 19. [4]) Beilstein und Seelheim, ibid. **117**, 84.

und Aether löslich. Er krystallisirt in kleinen Rhomboëdern oder Tafeln, welche bei 82° schmelzen und bei 100° anfangen zu sublimiren. In Schwefelsäure löst er sich mit blutrother Farbe, und seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_4(OH)CH_2O.C_6H_4.CH_2.OH$. Braconnot fand, dass concentrirte Schwefelsäure Salicin in eine Art Harz verwandelt, und Piria, welcher beobachtete, dass auch verdünnte Säuren diese Veränderung bewirken, gab dem Körper seinen Namen, der an seine Natur und seinen Ursprung erinnert [1]).

Saliretin entsteht aus Saligenin durch Austritt von Wasser; um es darzustellen, erwärmt man Salicin mit zehn Theilen rauchender Salzsäure auf 80°, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in verdünntem Weingeist und fällt wieder mit Salzwasser [2]).

Es ist ein gelbliches Pulver, welches in Alkalien löslich ist und bei der Oxydation weder Salicylaldehyd noch Salicylsäure liefert. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Pikrinsäure.

Das mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene Saliretin hat die Formel $C_{28}H_{26}O_5$ [3]), während beim Erhitzen von Saligenin mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_{56}H_{50}O_9$ entsteht (Beilstein und Seelheim).

Saliretou, $C_{14}H_{12}O_3$, entsteht in nur kleiner Menge, neben anderen harzartigen Producten, wenn man Saligenin mit Glycerin erhitzt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern oder Nadeln, welche bei 121·5° schmelzen, von concentrirter Schwefelsäure roth und von Eisenchlorid nicht gefärbt werden [4]).

Orthoxybenzylmethyläther oder Orthomethoxylbenzylalkohol, $C_6H_4(OCH_3)CH_2.OH$, bildet sich durch Erhitzen von Saligenin mit Methyljodid, Aetzkali und Holzgeist; es ist eine Flüssigkeit, welche bei 247·5° siedet und in einem Gemische von Aether und festem Kohlendioxid schwierig zu einer glasigen Masse erstarrt [5]).

Orthoxybenzyläthyläther, $C_6H_4(OC_2H_5)CH_2.OH$, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 265° siedet und bei 0° krystallinisch erstarrt. Mit Eisenchlorid giebt er keine Färbung, und verdünnte Salpetersäure oxydirt ihn zu Aethoxylbenzoësäure oder Aethylsalicylsäure, $C_6H_4(OC_2H_5)CO.OH$ [6]).

Caffeol, $C_8H_{10}O_2$. Beim Rösten der Kaffeebohnen entweichen in Procenten: 0·05 Caffeol, 0·18 Caffeïn, 0·48 fette Säuren, wesentlich Palmitinsäure, Essigsäure, Kohlendioxid, neben kleinen Mengen von Pyrrol, Methylamin und Hydrochinon, welches wohl aus der in den Bohnen enthaltenen Chinasäure abstammt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 30, 179. [2]) Kraut, ibid. 156, 124. [3]) Gerhardt, Ann. chim. phys. [3] 7, 215. [4]) Giacosa, Journ. prakt. Chem. [2] 21, 221. [5]) Cannizzaro und Körner, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 436. [6]) Rötsch, Monatsh. Chem. 1, 621.

Caffeol ist eine Flüssigkeit, welche bei 195⁰ bis 197⁰ siedet und das feine Kaffeearoma im hohen Grade besitzt. Seine weingeistige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche auf Zusatz von Natriumcarbonat nicht verschwindet. In concentrirter Kalilauge löst es sich nur schwierig; beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Salicylsäure, weshalb es wohl ein Methyläther des Saligenins ist und ihm demnach folgende Constitution $C_6H_4(OH)CH_2.OCH_3$ zukommt[1]). Hierfür spricht die rothe Färbung mit Eisenchlorid, welche es als ein Phenol charakterisirt. Ferner fand Rötsch, dass der oben erwähnte, mit Caffeol isomere Oxybenzylmethyläther vor der Reinigung auffallend nach gebranntem Kaffee riecht, welchen Geruch er beim Reinigen vollständig verliert. Bei seiner Darstellung können sich nun kleine Mengen von Caffeol leicht bilden, welche den Geruch des Rohproductes bedingen.

(356) Salicin oder Orthoxybenzylglykosid, $C_6H_4(CH_2.OH)O.C_6H_{11}O_5$. Nachdem verschiedene Chemiker vergeblich versucht hatten, den Bitterstoff der Weidenrinde, welcher als Ersatz für Chinin gegen Wechselfieber empfohlen wurde, im reinen Zustande darzustellen, gelang es Leroux, ihn krystallisirt zu erhalten[2]). Man glaubte anfänglich, derselbe sei ein Alkaloïd, was sich als irrig erwies, und die Schwierigkeit, mit welcher er Verbindungen mit anderen Körpern eingeht, war die Ursache, dass die Chemiker sich nicht weiter damit beschäftigten, bis Piria eine ausführliche Untersuchung unternahm, welche die Natur des Salicins vollständig aufklärte[3]).

Es findet sich in vielen, jedoch nicht allen Weidenarten, besonders reichlich, bis zu 4 Procent, in *Salix Helis, pentandra* und *praecox* und kommt auch in den Blättern und weiblichen Blüthen vor, sowie in der Rinde und Blättern von Pappelarten[4]) und den Blüthenknospen von *Spiraea Ulmaria* (§. 358). Wöhler fand es im *Castoreum*[5]).

Um es darzustellen, kocht man drei Theile Weidenrinde dreimal mit Wasser aus, verdampft den Auszug auf neun Theile, digerirt mit einem Theile Bleiglätte während 24 Stunden, filtrirt und verdampft zum Syrup. Das ausgeschiedene Salicin wird durch Umkrystallisiren gereinigt[6]). Es krystallisirt in Nadeln, Blättchen oder rhombischen Prismen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 30 Theilen Wasser lösen, im heissen Wasser und Weingeist reichlich, aber nicht in Aether löslich sind, sehr bitter schmecken, von Schwefelsäure purpurroth gefärbt werden und sich mit derselben Farbe darin lösen. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Helicin, $C_6H_4(CHO)OC_6H_{11}O_5$ (§. 359), welches von Wasser und Natriumamalgam wieder in Salicin übergeführt wird. Da nun Helicin künstlich durch Einwirkung von Acetchlorhydrose auf Salicylaldehyd erhalten wird,

1) Bernheimer, Monatsh. Chem. 1, 456. 2) Ann. chim. phys. 43, 440. 3) Ann. Chem. Pharm. 30, 151 und 189; 56, 49; Liebig, ibid. 30, 185. 4) Braconnot, Ann. chim. phys. 44, 296; Tischhausen, Ann. Chem. Pharm. 7, 280. 5) Ibid. 67, 360. 6) Duflos, ibid. 8, 200.

so lässt sich auch Salicin, wie Michael gezeigt hat, künstlich gewinnen. Es ist dieses das erste Beispiel der Synthese eines in der Natur vorkommenden Glykosids [1]).

Salicin schmilzt bei 201⁰ und erstarrt wieder krystallinisch; erhitzt man es aber längere Zeit auf 230⁰ bis 240⁰, so zerfällt es zum Theil in Saliretin und Glykosan (Bd. III, §. 897) [2]). Seine wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links [3]). Innerlich genommen, erscheint es zum Theil im Harn als Saligenin, Salicylaldehyd und Salicylsäure, zum Theil wird es unverändert abgeschieden [4]), wodurch sich sein Vorkommen im Castoreum erklärt. Man benutzt es in der Medicin bei Wechselfieber, acutem Rheumatismus u. s. w. und verwendet es auch zur Verfälschung von Chinin.

Populin oder Benzoylsalicin, $C_{13}H_{17}(C_6H_5.CO)O_7 + 2H_2O$, wurde von Braconnot in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel, *Populus tremula*, aufgefunden [5]) und besonders von Piria untersucht [6]). Piccard fand es auch, neben Salicin und anderen Verbindungen, in den Knospen von *Populus pyramidalis, nigra et balsamifera* [7]), und Schiff erhielt es künstlich durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid [8]).

Es krystallisirt in äusserst feinen Nadeln, welche sich bei 15⁰ in 2420 und bei 100⁰ in 42 Theilen Wasser lösen; bei 100⁰ verliert es das Krystallwasser und schmilzt bei 180⁰; sein Geschmack ist dem Lakritz ähnlich; von Schwefelsäure wird es amaranthroth gefärbt. Kochendes Barytwasser zerlegt es in Salicin und Benzoësäure; Emulsin ist ohne Einwirkung, aber beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert es Saliretin, Benzoësäure und Dextrose [9]), während beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak man Salicin, Benzamid und Aethylbenzoat erhält. Salpetersäure oxydirt es zu Benzoylhelicin, welches der entsprechende Aldehyd ist. Es hat daher folgende Constitution:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2.OH \\ OC_6H_{10}(CO.C_6H_5)O_5 \end{cases}.$$

(357) Metoxybenzylalkohol erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige, durch Chlorwasserstoff stets sauer gehaltene Lösung von Metoxybenzoësäure. Er ist leicht in Weingeist und heissem Wasser löslich, krystallisirt in derben Spiessen, schmilzt bei 63⁰ und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 300⁰; seine wässerige Lösung wird von wenig Eisenchlorid veilchenblau gefärbt. Salzsäure verwandelt ihn in ein zähflüssiges Harz und beim Schmelzen mit Aetzkali wird er zu Metoxybenzoësäure oxydirt.

1) Amer. chem. Journ. **5**, 171. 2) Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 304. 3) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **176**, 116. 4) Laveran u. Millon, ibid. **52**, 435; Ranke, Jahresb. Chem. 1852, 711. 5) Ann. chim. phys. **44**, 296. 6) Ann. Chem. Pharm. **81**, 245; **96**, 375. 7) Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 890. 8) Ann. Chem. Pharm. **154**, 5. 9) Schmidt, ibid. **19**, 92.

Metoxybenzylacetat, $C_6H_4(OH)CH_2 . O . C_2H_3O$, entsteht durch Einwirkung eines Gemisches von Essigsäure und Schwefelsäure auf den Alkohol und bildet Krystalle, welche bei 55⁰ schmelzen und in Wasser sehr wenig löslich sind; die Lösung wird von Eisenchlorid veilchenblau gefärbt. Es siedet unter Zersetzung bei 295⁰ bis 302⁰.

Metoxybenzyldiacetat oder Metacetobenzylacetat, $C_6H_4(OC_2H_3O)CH_2 . OC_2H_3O$, entsteht beim Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf 160⁰ und ist eine Flüssigkeit, welche bei 290⁰ siedet und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt [1]).

Paroxybenzylalkohol bildet sich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Parabenzaldehyd in verdünntem Weingeist. Er ist leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 110⁰ schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit prachtvoll rothvioletter Farbe [2]).

Paroxybenzylmethyläther oder Anisalkohol, $C_6H_4(OCH_3)CH_2 . OH$, wurde durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Anisaldehyd oder Paramethoxylbenzaldehyd erhalten [3]). Er entsteht auch, wenn man Paroxybenzylalkohol mit Methyljodid und Kali erhitzt und krystallisirt in harten, glänzenden Nadeln, welche schwach süsslich und geistig riechen und brennend schmecken, schmilzt bei 25⁰ und siedet bei 258·8⁰ [4]).

Parmethoxybenzylchlorid, $C_6H_4(OCH_3)CH_2Cl$, entsteht, wenn man den Alkohol mit Chlorwasserstoff sättigt; es ist eine nach Früchten riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Natriummethylat den Dimethyläther, $C_6H_4(OCH_3)CH_2 . OCH_3$, liefert, welcher eine bei 225·5⁰ siedende Flüssigkeit ist [5]).

Paroxybenzylacetat, $C_6H_4(OH)CH_2 . O . C_2H_3O$, entsteht analog der Metaverbindung und krystallisirt in gelblichen, bei 84⁰ schmelzenden Nädelchen.

Paracetobenzylacetat, $C_6H_4(OC_2H_3O)CH_2 . OC_2H_3O$, bildet ebenfalls gelbliche Nädelchen, welche bei 75⁰ schmelzen (Biedermann).

Paramethoxylbenzylamin, $C_6H_4(OCH_3)CH_2 . NH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, welche stark alkalisch reagiren und oberhalb 100⁰ schmelzen. Zugleich entsteht auch die secundäre Base, $(C_8H_9O)_2NH$, welche in Wasser weniger löslich ist und in Blättchen krystallisirt, die bei 32⁰ bis 33⁰ schmelzen [6]).

1) Velden, Journ. prakt. Chem. [2] **15**, 165. 2) Biedermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2373. 3) Bertagnini u. Cannizzaro, Ann. Chem. Pharm. **98**, 189. 4) Cannizzaro und Körner, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 436. 5) Cannizzaro, Ann. Chem. Pharm. **137**, 246. 6) Ibid. **117**, 240.

Paroxybenzylthiocarbimid, $C_6H_4(OH)CH_2N{=}CS$, wurde als Sinalbinsenföl schon früher erwähnt (Bd. III, §. 794). Es ist ein Zersetzungsproduct des Sinalbins, $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$, welches in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirt, die leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind und durch Myrosin in Gegenwart von Wasser in Sinalbinsenföl, saures schwefelsaures Sinapin und Traubenzucker gespalten werden:

$$C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} = C_8H_7NOS + C_{16}H_{23}NO_5, H_2SO_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Sinalbinsenföl ist eine nicht flüchtige, ölige Flüssigkeit, welche äusserst scharf schmeckt und auf der Haut Blasen zieht. Durch Entziehung des Schwefels geht es in Paroxyphenylacetonitril, $C_6H_4(OH)CH_2.CN$, über, welches Laubenheimer und Will für die Orthoverbindung hielten [1]).

Oxybenzaldehyde, $C_6H_4<^{OH}_{CHO}$.

Orthoxybenzaldehyd oder Salicylaldehyd.

(358) Das flüchtige Oel der Blumen von *Spiraea Ulmaria* wurde zuerst von Pagenstecher, Apotheker in Bern, untersucht, welcher fand, dass es eine Säure enthält, deren wässerige Lösung von Eisenchlorid violett gefärbt wird [2]), und welche Löwig, dem Pagenstecher die weitere Untersuchung überliess, Spiroylwasserstoffsäure, $C_{12}H_6O_4$, nannte ($C = 6$, $O = 8$) [3]). Später fanden er und Weidmann, dass, wenn man die ätherische Lösung des Oels mit Kalilauge schüttelt, diese sich gelb färbt und beim Verdunsten des Aethers ein indifferentes Oel zurückbleibt, das den Geruch der Blüthen im hohen Grade besitzt, während, wenn man die alkalische Lösung mit Phosphorsäure destillirt, erst ein saures Oel und dann lange Nadeln einer Säure übergehen. Ersteres nannten sie nun Spiraeasäure oder Spiroylwasserstoff, $C_{13}H_{10}O_4$ [4]).

Zu derselben Zeit untersuchte Piria in Dumas' Laboratorium das Salicin und fand, dass es durch Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure eine flüchtige, aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit liefert, welche er Salicylwasserstoff, $C_7H_6O_2$, nannte. Derselbe ist isomer mit Benzoësäure und als eine Wasserstoffsäure anzusehen, welche beim Erhitzen mit Aetzkali in Salicylsäure, $C_7H_6O_3$, übergeht, gerade wie Benzoylwasserstoff unter diesen Umständen Benzoësäure liefert. Die Radicale Benzoyl, C_7H_5O, und Salicyl, $C_7H_5O_2$, sind verschiedene Oxydationsstufen des Kohlenwasserstoffs C_7H_5 [5]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **199**, 150. [2]) Buchner's Repert. Pharm. **49**, 337; **51**, 364. [3]) Pogg. Ann. **36**, 383. [4]) Ibid. **46**, 57. [5]) Ann. Chem. Pharm. **29**, 300; **30**, 151.

Dumas, dem Pagenstecher seine Präparate aus *Spiraea* zeigte, fiel sofort die grosse Aehnlichkeit des Oels mit Salicylwasserstoff auf, und er vermuthete, dass die Spiraeasäure mit letzterem identisch sei [1]), was Ettling schon nachgewiesen hatte, welcher die Verbindung salicylige oder spiroylige Säure nannte [2]).

Dass man diese Verbindung als Säure ansah, erklärt sich daraus, dass sie zugleich Aldehyd und Phenol ist und als letzteres Salze bildet.

Salicylaldehyd findet sich auch im Kraut verschiedener Spiräaen [3]), im Stengel und in der Wurzel von *Crepis foetida* [4]) und in den Larven von *Chrysomela populi*, welche auf Weiden und Pappeln leben und längs des Körpers mit Wärzchen versehen sind, aus denen beim Drücken der Aldehyd in Oeltröpfchen austritt [5]); Enz erhielt ihn auch durch Destillation der Käfer mit Wasser [6]).

Um ihn darzustellen, wird ein Gemisch von drei Theilen Salicin und drei Theilen Kaliumdichromat mit 24 Theilen Wasser übergossen, worauf man 4·5 Theile Schwefelsäure, welche mit 12 Theilen Wasser verdünnt ist, zusetzt. Wenn die Reaction zu Ende ist, destillirt man ab, so lange das Destillat noch milchig erscheint, und trennt die ölige Flüssigkeit vom Wasser, welches noch davon in Lösung enthält, das man durch Ausschütteln mit Aether gewinnt [7]).

Setzt man die Destillation zu lange fort, so mischt sich Furfurol bei, und die aus dem Aldehyd dargestellten Präparate nehmen dann eine intensiv rothe Farbe an [8]).

Die Blüthenknospen von *Spiraea Ulmaria* geben bei der Destillation mit Wasser nur wenig Salicylaldehyd, der reichlicher entsteht, wenn man Schwefelsäure und Kaliumdichromat zusetzt, woraus hervorgeht, dass die Knospen Salicin enthalten [9]).

Synthetisch erhält man Salicylaldehyd, neben dem isomeren Paraoxybenzaldehyd, durch Einwirkung von Chloroform auf eine Lösung von Phenol in Natronlauge (§. 24). Dieselben lassen sich durch Destillation mit Wasser trennen, mit welchem nur der erstere sich verflüchtigt [10]).

Salicylaldehyd ist eine angenehm aromatisch riechende und brennend gewürzhaft schmeckende Flüssigkeit, welche bei 196·5⁰ siedet, bei 20⁰ zu grossen Krystallen erstarrt und bei 13·5⁰ das specifische Gewicht 1·1731 hat. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid, auch noch bei grosser Verdünnung, violett und von Alkalien gelb gefärbt; er reducirt nicht Fehling's Lösung [11]) und bildet mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle schwer lösliche Verbindungen [12]), welches Verhalten man zu seiner Reindarstellung und Trennung von anderen Körpern be-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 29, 306. [2]) Ibid. 29, 309; 35, 241. [3]) Wicke, ibid. 83, 175. [4]) Wicke, ibid. 91, 374. [5]) Jahresber. Chem. 1850, 583. [6]) Ibid. 1859, 312. [7]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 150, 193. [8]) Ibid. 210, 115. [9]) Buchner, ibid. 88, 284. [10]) Reimer u. Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 824. [11]) Tollens, ibid. 14, 1959. [12]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 85, 93.

nutzt (Reimer und Tiemann). Mit einer durch schweflige Säure entfärbten Rosanilinlösung giebt er eine schön rothviolette Färbung[1]). Ebenso verhalten sich die Aldehyde der Fettsäuren, Benzaldehyd u. s. w. (siehe Bd. III, §. 872).

Als Phenole bildet er Salze, Aether und Ester.

Kaliumsalicylaldehyd, $C_6H_4(OK)CHO + H_2O$, erhält man auf Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung des Aldehyds in verdünntem Weingeist; er krystallisirt in hellgelben, perlmutterglänzenden, quadratischen Tafeln, welche leicht in Wasser löslich sind. Löst man das Salz in Weingeist und setzt Salicylaldehyd hinzu, so erhält man die Verbindung $C_6H_4(OK)CHO + C_6H_4(OH)CHO$ in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln.

Baryumsalicylaldehyd, $[C_6H_4(CHO)O]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Kupfersalicylaldehyd, $[C_6H_4(CHO)O]_2Cu$, ist ein sehr charakteristisches Salz; setzt man eine wässerige Lösung von Kupferacetat zu einer verdünnten, weingeistigen Lösung des Aldehyds, so färbt sich die Flüssigkeit schön smaragdgrün, und nach einigen Minuten scheiden sich funkelnde Krystalle aus, was sich im Sonnenscheine sehr schön ausnimmt. Im trockenen Zustande erscheinen sie bräunlichgrün; sie sind in Wasser und Weingeist schwer löslich (Ettling).

Bleisalicylaldehyd, $C_6H_4(CHO)OPbOH$, entsteht auf Zusatz von basischem Bleiacetat zu einer weingeistigen Lösung des Aldehyds als gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in schweren, hochgelben Körnern ausfällt.

Methylsalicylaldehyd, $C_6H_4(OCH_3)CHO$, erhält man durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Methylalkohol und Methyljodid[2]). Es ist eine ölige, schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 238^0 siedet und, wenn man sie von jeder Spur Salicylaldehyd befreit hat, nach einiger Zeit zu derben Prismen erstarrt, welche bei 35^0 schmelzen. Mit saurem Ammoniumsulfit bildet er eine Verbindung, welche in glänzenden Prismen krystallisirt und in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Auch die Kaliumsulfitverbindung krystallisirt gut und ist in kaltem Weingeist schwer löslich.

Aethylsalicylaldehyd, $C_6H_4(OC_2H_5)CHO$, erhielt Perkin in ähnlicher Weise als eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 247^0 bis 249^0 siedet. Er bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Calciumformiat und Calciumäthylsalicylat der Destillation unterwirft, während, wenn man statt letzterem Calciumsalicylat anwendet, sich kein Salicylaldehyd, sondern Phenol bildet[3]).

[1]) Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1848. [2]) Perkin, Ann. Chem. Pharm. **145**, 302; Voswinkel, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2024. [3]) Göttig, ibid. **10**, 8.

Benzylsalicylaldehyd, $C_6H_4(OCH_2.C_6H_5)CHO$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in flachen, schiefrhombischen Prismen, welche bei 46° schmelzen und schwach, den Gewürznelken ähnlich, riechen. Er siedet bei einer mit der Quecksilbertemperatur nicht mehr bestimmbaren Temperatur und giebt einen Dampf, der reizend und erstickend riecht [1]).

Acetylsalicylaldehyd, $C_6H_4(OC_2H_3O)CHO$, entsteht, wenn das Natriumsalz in Aether suspendirt mit Essigsäureanhydrid behandelt wird. Er ist in Weingeist äusserst löslich und krystallisirt in feinen, seideartigen Nadeln, die bei 37° schmelzen und zu einer atlasglänzenden Masse erstarren. Sein Siedepunkt liegt bei ungefähr 253°; er verbindet sich mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle [2]).

Benzoylsalicylaldehyd, $C_6H_4(O.CO.C_6H_5)CHO$, erhielt Perkin durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung. Er ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche über dem Kochpunkte des Quecksilbers siedet und sich ebenfalls mit den sauren Sulfiten verbindet [3]).

(359) Helicin, $4\,C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)CHO + 3\,H_2O$, entsteht durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Salicin [4]). Um es darzustellen, übergiesst man in flachen Schalen oder Tellern Salicin mit der achtfachen Menge Salpetersäure vom specif. Gewichte 1·15, welche die niederen Oxide des Stickstoffs enthalten muss, weshalb man einige Tropfen der rothen, rauchenden Säure zusetzt, und wäscht das nach einigen Stunden gebildete Helicin auf der Filterpumpe zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser [5]). Es ist leicht in heissem Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich und krystallisirt in kleinen, sehr feinen Nadeln, welche schwach bitter schmecken, bei 100° das Krystallwasser abgeben und bei 175° schmelzen. Von Eisenchlorid wird es nicht gefärbt; tritt blutrothe Färbung ein, so enthält es Nitrosalicylsäure. Durch Einwirkung von Säuren, Alkalien und Emulsin wird es in Dextrose und Salicylaldehyd gespalten. Umgekehrt erhält man es, wenn man auf Kaliumsalicylaldehyd mit einer alkoholischen Lösung von Acetochlorhydrose einwirkt [6]):

$$C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}CHO\\OH\end{smallmatrix} + C_6H_7Cl(C_2H_3O)_4O_5 + 4\,C_2H_5.OH =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}CHO\\OC_6H_{11}O_5\end{smallmatrix} + 4\,C_2H_5OC_2H_3O + KCl.$$

Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser wird es wieder zu Salicin reducirt [7]). Mit saurem Natriumsulfit bildet es die Verbindung $C_{13}H_{16}O_7.SO_3HNa$, das eine blendend weisse, krystallinische, sehr hygroskopische Masse ist [8]).

1) Perkin, Ann. Chem. Pharm. **148**, 24. 2) Perkin, ibid. **148**, 203. 3) Ann. Chem. Pharm. **145**, 295. 4) Piria, ibid. **56**, 64. 5) Schiff, ibid. **154**, 14. 6) Michael, Amer. chem. Journ. **1**, 309. 7) Lisenko, Jahresber. Chem. 1864, 588. 8) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **210**, 126.

Befeuchtet man es mit einprocentiger Salpetersäure und erhitzt es nach dem Trocknen auf 110° bis 115°, so geht es in das ohne Zweifel polymere Parahelicin über, welches ein amorphes, stärkemehlartiges, geschmackloses Pulver ist, das sich kaum in Wasser und Weingeist löst und auf die gelbe Lösung von Rosanilin in schwefliger Säure ohne Einwirkung ist, während Helicin damit eine rothviolette, krystallinische Verbindung bildet. In sehr verdünnter, schwach erwärmter Salzsäure löst es sich unter Rückbildung von Helicin [1]).

Tetracetylhelicin, $C_{13}H_{12}(C_2H_3O)_4$, erhielt Schiff durch Erwärmen von Helicin mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid; es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln oder Prismen.

Benzoylhelicin, $C_{13}H_{15}(CO.C_6H_5)O_7$, erhielt Piria durch Einwirkung von Salpetersäure auf Populin (§. 356) [2]) und Schiff durch Erwärmen von Helicin mit Benzoylchlorid [3]). Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche wenig in Wasser, leichter in Weingeist löslich sind. Natriumamalgam und Wasser reduciren es wieder zu Populin; beim Kochen mit Wasser und Magnesia wird es in Helicin und Benzoësäure gespalten.

Helicoïdin, $C_{26}H_{34}O_{14}$, entsteht beim Auflösen von Salicin in Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·085:

$$2\,C_{13}H_{16}O_7 + O = C_{26}H_{34}O_{14} + H_2O.$$

Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und ist dem Helicin sehr ähnlich, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es durch Emulsin, Säuren und Alkalien in Dextrose, Salicylaldehyd und Saligenin gespalten wird (Piria).

Octacetylhelicoïdin, $C_{26}H_{26}(C_2H_3O)_8O_{14}$, erhält man durch Erhitzen von Helicoïdin mit Essigsäureanhydrid auf 100°; es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Alkohol in drusenförmigen Aggregaten, welche bei 80° schmelzen (Schiff).

Orthaldehydophenoxylessigsäure, $C_6H_4(COH)OCH_2.CO_2H$, entsteht, wenn man gleiche Molecüle Salicylaldehyd und Chloressigsäure erhitzt und die Schmelze mit überschüssiger Natronlauge vom specif. Gewichte 1·2 bis 1·3 versetzt, worauf man auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse beinahe fest geworden ist. Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisirt aus warmem Wasser in grossen, gelben Blättern, welche bei 132° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren. Gleich anderen Aldehyden reducirt sie Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich mit saurem Natriumsulfit und Phenylhydrazin. Ihre leicht löslichen Salze krystallisiren gut; der Aethylester bildet Nadeln, welche bei 114° schmelzen [4]).

[1]) Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 317. [2]) Ann. Chem. Pharm. **96**, 379. [3]) Ibid. **154**, 23. [4]) Rössing, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2988.

(360) Orthoxybenzidenverbindungen. Dieselben werden ähnlich den Benzidenverbindungen erhalten.

Orthoxybenzidenacetat, $C_6H_4<{OH \atop CH(OCO.CH_3)_2}$, entsteht beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150⁰; es krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, dicken, harten Tafeln, welche bei 103⁰ bis 104⁰ schmelzen und unter geringer Zersetzung destilliren [1]).

In ähnlicher Weise hat Perkin folgende Verbindungen erhalten:

		Schmelzpunkt
$C_6H_4<{OCH_3 \atop CH(OCO.CH_3)_2}$,	schöne, glänzende Prismen	75⁰
$C_6H_4<{OC_2H_5 \atop CH(OCO.CH_3)}$,	kleine Prismen	88⁰ bis 89⁰
$C_6H_4<{OCO.CH_3 \atop CHO(CO.CH_3)_2}$,	Nadeln oder schiefe Tafeln	100⁰ bis 101⁰

Letztere Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180⁰ [2]). Mässig starke Kalilauge zerlegt sie in Essigsäure und Orthoxybenzidenacetat, während sie bei der Destillation in Acetylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid zerfällt [3]).

Orthoxybenzidenoxim oder Salicylaldoxim, $C_6H_4(OH)CH{=}N.OH$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Salicylaldehyd und bildet weisse Krystalle, welche leicht in Weingeist, Aether und Benzol, aber nicht in Ligroïn löslich sind und bei 57⁰ schmelzen [4]). Seine Verbindungen gleichen denen des Benzaldoxims (§. 283).

Oxybenzidenamidobenzoësäure, $C_6H_4(OH)CH{=}NC_6H_5CO_2H$, bildet sich, wenn man warme, verdünnte, wässerige Lösungen von Salicylaldehyd und Metamidobenzoësäure mischt. Sie krystallisirt in langen, gelblichen Nadeln, welche in Weingeist und Benzol sehr löslich sind. Ihre wässerige Lösung lässt beim Verdampfen Salicylaldehyd entweichen [5]).

Helicin bildet mit Metamidobenzoësäure die analoge Verbindung $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)CH{=}NC_6H_5.CO_2H$, welche aus Weingeist in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 142⁰ schmelzen [6]) und beim Erwärmen mit wässeriger Emulsinlösung in Traubenzucker und die vorhergehende Verbindung zerlegt werden.

Hydrosalicylamid, $N_2(CH.C_6H_4.OH)_3$. Diese dem Hydrobenzamid (§. 283) entsprechende Verbindung wurde von Ettling durch Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd erhalten und Salicylimid genannt [7]). Es bildet schwere, hoch-

[1]) Perkin, Ann. Chem. Pharm. **146**, 371. [2]) Barbier, Bull. soc. chim. **33**, 53. [3]) Perkin, Ann. Chem. Pharm. **148**, 203. [4]) Lach, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1782. [5]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **210**, 114. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 2032. [7]) Ann. Chem. Pharm. **35**, 261.

gelbe Krystalle, welche bei 300° schmelzen, nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist löslich sind und beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge oder starken Säuren in Salicylaldehyd und Ammoniak zerfallen. Es absorbirt drei Molecüle Chlorwasserstoff; die Verbindung zersetzt sich an feuchter Luft in Salmiak und Salicylaldehyd [1]).

Als Phenol bildet es Metallsalze; setzt man zu seiner kalten alkoholischen Lösung eine ammoniakalische Lösung von Kupferacetat, so färbt sich die Flüssigkeit smaragdgrün, und nach einigen Minuten scheiden sich, unter Entfärbung der Lösung, Krystallblättchen in Form eines Kreuzes aus, welche im trockenen Zustande sehr leicht, feurig dunkelgrün und stark atlasglänzend sind und die Zusammensetzung $(C_{21}H_{15}N_2O_3)_2 Cu_3(NH_3)_2$ haben. Sie sind in Wasser und Weingeist fast unlöslich, lösen sich in verdünnter Salzsäure mit grüner Farbe, werden durch Alkalien wieder gefällt und von kalter Kalilauge nicht verändert. Selbst beim Kochen damit tritt nur langsam Zersetzung ein; aber beim Erwärmen mit starken Säuren wird Salicylaldehyd gebildet.

Orthobenzidenphenylhydrazin, $C_6H_4(OH)CH{=}N_2H.C_6H_5$, krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in gelben Nadeln oder Blättern, welche bei 142° bis 143° schmelzen. Erhitzt man es mit Chloressigsäure, so entsteht ein Farbstoff, $C_9H_7NO_3$, der sich in Alkohol mit tiefblaugrüner und in Alkalien mit kirschrother Farbe löst [2]).

Substitutionsproducte des Salicylaldehyds.

(361) Chlorsalicylaldehyd, $C_6H_3Cl(OH)CHO$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Salicylaldehyd [3]). Er ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Weingeist in rechtwinkeligen Tafeln.

Bromsalicylaldehyd, $C_6H_3Br(OH)CHO$, bildet sich nicht nur durch Behandlung mit Brom [4]), sondern auch, wenn man Salicylaldehyd mit Phosphorpentabromid zusammenbringt, indem sich derselbe wie ein Gemisch von Brom und Phosphortribromid verhält [5]). Er krystallisirt aus Aether in Blättchen, welche bei 98° bis 99° schmelzen; seine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt.

	Schmelzpunkt
Methylbromsalicylaldehyd, $C_6H_3Br(OCH_3)CHO$, flache Prismen	113° bis 114·5°
Aethylbromsalicylaldehyd [6]), $C_6H_3Br(OC_2H_5)CHO$, schiefe Prismen	67° bis 68°

[1]) Bode, Jahresb. Chem. 1857, 318. [2]) Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 575; Rössing, ibid. 3004. [3]) Piria, Ann. Chem. Pharm. **30**, 169; Löwig, Berz. Jahresb. **20**, 311. [4]) Piria; Löwig, Pogg. Ann. **46**, 57; Heberlein, Berz. Jahresb. **25**, 484. [5]) Henry, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 274. [6]) Perkin, Ann. Chem. Pharm. **145**, 304.

α-Nitrosalicylaldehyd, $C_6H_3(NO_2)(OH)CHO$, entsteht, neben der folgenden Verbindung, beim Kochen von Salicylaldehyd mit verdünnter Salpetersäure [1]). Dieselben lassen sich durch ihre Baryumsalze trennen. α-Nitrosalicylaldehyd krystallisirt in kleinen gelben Prismen, welche bei 105° bis 107° schmelzen, und seine schwer lösliche Baryumverbindung, $(C_7H_4NO_4)_2Ba + 2H_2O$, in schönen, gelbrothen Säulen.

β-Nitrosalicylaldehyd bildet Nadeln, die bei 123° bis 125° schmelzen, und das Baryumsalz, $(C_7H_4NO_4)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt in gelben Prismen.

Methylnitrosalicylaldehyd, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)CHO$, bildet feine weisse Nadeln, welche bei 88° schmelzen [2]).

Metoxybenzaldehyd.

(362) Derselbe entsteht, neben Metoxybenzylalkohol, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine schwach saure Lösung von Metoxybenzoësäure. Leichter erhält man ihn aus Metamidobenzaldehyd, indem man zu der gut abgekühlten, salzsauren Lösung die erforderliche Menge Natriumnitrit setzt und dann erhitzt [3]). Er krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, welche bei 104° schmelzen; seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid schwach violett gefärbt und von Bleizucker gefällt, wodurch er sich vom Paroxybenzaldehyd unterscheidet.

Methylmetoxybenzaldehyd, $C_6H_4(OCH_3)CHO$, erhält man durch Erhitzen des Aldehyds mit Aetzkali, Methyljodid und Holzgeist. Er ist eine ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 230° siedet.

Acetylmetoxybenzaldehyd, $C_6H_4(OCO.CH_3)CHO$, entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Kaliumverbindung des Aldehyds und ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 263° siedet.

Acetometoxybenzidenacetat, $C_6H_4(OCO.CH_3)CH(OCO.CH_3)_2$, bildet sich beim Kochen des Aldehyds mit überschüssigem Acetanhydrid. Es ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 76° schmelzen.

Nitrosubstitutionsproducte. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Aldehyd entstehen die drei folgenden Verbindungen, welche man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Chloroform u. s. w. trennen kann.

α-Nitrometoxybenzaldehyd, $C_6H_3(NO_2)(OH)CHO$, krystallisirt in gelben Blättchen, welche bei 128° schmelzen, schwer in

[1]) Mazzara, Gazz. chim. ital. 6, 460. [2]) Voswinkel, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2027; Schnell, ibid. 17, 1381. [3]) Tiemann u. Ludwig, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2043 u. 3052.

kaltem Wasser, leichter in heissem und leicht in Chloroform und Ligroïn löslich sind.

β-Nitrometoxybenzaldehyd bildet Nadeln, die bei 166° schmelzen und in Wasser leichter löslich sind als die α-Verbindung, aber sehr schwer in Chloroform und Benzol.

γ-Nitrometoxybenzaldehyd schmilzt bei 138° und krystallisirt in Prismen, welche in heissem Wasser, Chloroform und Benzol leicht, aber in Ligroïn schwer löslich sind.

Erhitzt man diese Verbindungen mit Aetzkali, Holzgeist und Methyljodid, so bilden sich ihre Methyläther, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)CHO$ (Tiemann und Ludwig), welche man auch durch Nitriren von Methylmetoxylbenzaldehyd erhält [1]).

α-Orthonitromethylmetoxybenzaldehyd krystallisirt aus Chloroform in dicken, gelben Prismen, welche bei 107° schmelzen.

β-Orthonitromethylmetoxybenzaldehyd bildet weisse, bei 82° bis 83° schmelzende Blättchen oder Nadeln.

Beide sind als Orthonitroverbindungen dadurch erkannt worden, dass sie die Indigoreaction geben (§. 286).

Metanitromethylmetoxybenzaldehyd krystallisirt in Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 98°.

Paranitromethylmetoxybenzaldehyd erhielt Ulrich durch Oxydation von Paranitromethoxyzimmtsäure; er krystallisirt in haarfeinen Nadeln, welche bei 62° schmelzen.

Paroxybenzaldehyd.

(363) Derselbe wurde zuerst von Bücking aus seinem Methyläther, dem Anisaldehyd, durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten [2]). Synthetisch entsteht er, neben Salicylaldehyd, durch Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung.

Um ihn darzustellen, lässt man allmälig 30 Theile Chloroform in eine auf 50° bis 60° erwärmte Lösung von 20 Theilen Phenol und 60 Theilen Aetznatron in 120 Theilen Wasser einfliessen, wobei sich die Flüssigkeit erst blau und dann tief roth färbt und starke Temperaturerhöhung stattfindet, weshalb der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden sein muss. Man erhitzt schliesslich eine halbe Stunde zum Kochen, destillirt dann noch etwa vorhandenes Chloroform ab, säuert mit Schwefelsäure stark an und destillirt mit Wasserdampf, wobei Salicylaldehyd und noch freies Phenol übergehen, welche man durch saures Natriumsulfit trennen kann. Die rückständige Flüssigkeit wird noch

[1]) M. Ulrich, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2571. [2]) Ibid. 9, 527.

heiss von dem zugleich gebildeten, tiefrothen Harz abfiltrirt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten bleibt Paroxybenzaldehyd zurück, den man aus kochendem Wasser umkrystallisirt[1]).

Er ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Weingeist, Aether u. s. w. löslich und krystallisirt in feinen Nadeln, welche schwach, aber angenehm aromatisch riechen, bei 115⁰ bis 116⁰ schmelzen und unzersetzt sublimiren. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig violett gefärbt; schüttelt man die ätherische Lösung mit einer Lösung von saurem Natriumsulfit, so nimmt dieselbe ihn auf, ohne jedoch eine schwer lösliche Verbindung zu bilden. In Lösung wird er durch Oxydationsmittel nur schwierig angegriffen; beim gelinden Schmelzen mit Aetzkali dagegen geht er in Paroxybenzoësäure über.

Methylparoxybenzaldehyd, $C_6H_4(OCH_3)CHO$, wurde von Cahours durch Oxydation von Anisöl[2]) und von Cannizzaro und Bertagnini durch die von Anisalkohol (§. 357) erhalten und Anisaldehyd genannt[3]). Piria zeigte dann, dass er auch entsteht, wenn man ein Gemisch der Calciumsalze der Ameisensäure und Anissäure (Methylparoxybenzoësäure) der Destillation unterwirft[4]), und Tiemann und Herzfeld gewannen ihn durch Erhitzen von Paraoxybenzaldehyd mit Methyljodid, Aetzkali und Holzgeist.

Am besten stellt man ihn aus Anisöl dar, welches der Hauptsache nach aus Anethol, $C_3H_5 . C_6H_5 . OCH_3$, dem Methyläther des Allylphenols, besteht. Man giesst einen Theil desselben in eine kalte Lösung von zwei Theilen Kaliumdichromat, drei Theilen Schwefelsäure und acht Theilen Wasser. Sobald keine Erwärmung mehr eintritt, verdünnt man mit dem halben Raumtheil Wasser und destillirt, wobei man soviel Wasser nachfliessen lässt, als überdestillirt. Das Destillat wird wiederholt rectificirt, wobei der Aldehyd mit den ersten Antheilen übergeht und zur Reinigung mit einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit geschüttelt wird. Die Krystalle, welche sich nach längerem Stehen ausscheiden, werden mit Alkohol gewaschen und mit Sodalösung zerlegt[5]).

Anisaldehyd ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 247⁰ bis 248⁰ siedet, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist, an der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und durch alkoholisches Kali in Anisalkohol und Anissäure gespalten wird. Erhitzt man ihn mit verdünnter Salzsäure auf 200⁰, so zerfällt er in Paroxybenzaldehyd und Methylchlorid (Bücking).

Acetylparoxybenzaldehyd, $C_6H_4(OCO.CH_3)CHO$, erhält man durch Auflösen von zwei Theilen Paroxybenzaldehyd und einem Theile Aetzkali in Wasser, Eindampfen und Behandlung des Rückstandes mit

[1]) Reimer u. Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 824; Tiemann und Herzfeld, ibid. **10**, 63. [2]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 307. [3]) Ibid. **98**, 189. [4]) Ibid. **100**, 105. [5]) Rossel, ibid. **151**, 28.

Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Aether (Tiemann und Herzfeld). Er entsteht auch durch Einwirkung von Acetanhydrid auf dem Aldehyd [1]) und ist eine bei 264° bis 265° siedende Flüssigkeit, die mit saurem Natriumsulfit eine schwer lösliche Verbindung bildet.

Acetoparoxybenzidenacetat, $C_6H_4(OCO.CH_3)CH(OCO.CH_3)_2$, entsteht, wenn man den Aldehyd mit der dreifachen Menge Acetanhydrid erhitzt. Es ist in heissem Wasser und Weingeist leicht löslich und krystallisirt aus Aether in flachen Prismen, welche bei 93° bis 94° schmelzen (Tiemann und Herzfeld).

Paroxybenzaldoxim, $C_6H_4(OH)CH{=}NOH$, bildet geruchlose, weisse Nädelchen [2]).

Chlorparoxybenzaldehyd, $C_6H_3Cl(OH)CHO$, krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, welche bei 148° bis 149° schmelzen; seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt.

Bromparoxybenzaldehyd, $C_6H_3Br(OH)CHO$, ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus Weingeist in langen, stark lichtbrechenden Nadeln, die bei 179° bis 180° schmelzen und mit Eisenchlorid keine Färbung geben.

Jodparoxybenzaldehyd, $C_6H_3J(OH)CHO$, entsteht, wenn man Paroxybenzaldehyd mit Jod und verdünntem Weingeist kocht. Er ist in Wasser schwer, in Weingeist löslich und scheidet sich aus Chloroform in weissen Krystallen ab, welche bei 198° bis 199° schmelzen. Beim Erhitzen mit Aetzkali liefert er Protocatechusäure [3]).

Nitroparoxybenzaldehyd, $C_6H_3(NO_2)(OH)CHO$, erhielt Mazzara durch Kochen des Aldehyds mit verdünnter Salpetersäure [4]) und Herzfeld durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu einer Auflösung von Paroxybenzaldehyd in concentrirter Schwefelsäure [5]). Er ist in kochendem Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in gelblichen Nadeln, welche bei 139° bis 140° schmelzen. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schnell verschwindende, röthliche Färbung. Er zersetzt Carbonate; das Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)(OK)CHO + H_2O$, bildet prachtvolle, goldgelbe Tafeln.

Oxybenzoësäuren, $C_6H_4{<}^{OH}_{CO_2H}$.

Orthoxybenzoësäure oder Salicylsäure.

(364) Die Geschichte dieser wichtigen Verbindung ist von besonderem Interesse, weil man schon früh ihre genetischen Beziehungen zur Benzoyl-

[1]) Barbier, Bull. soc. chim. 33, 54. [2]) Lach, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1785. [3]) Herzfeld, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2196. [4]) Gazz. chim. ital. 7, 285. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1269.

und Cinnamylgruppe, sowie zum Indigoblau erkannte. Piria, welcher sie zuerst 1838 durch Erhitzen ihres Aldehyds mit Aetzkali erhielt [1]), hob schon hervor, dass die Radicale Benzoyl und Salicyl verschiedene Oxydationsstufen des Kohlenwasserstoffs oder Radicals, C_7H_5, seien (§. 358). Marchand [2]) und Gerhardt [3]) fanden, dass sie auch beim Schmelzen von Salicin mit Aetzkali entsteht und durch verdünnte Salpetersäure in Nitrosalicylsäure verwandelt wird, welche identisch ist mit der schon längere Zeit bekannten Indigsäure oder Anilsäure, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo erhalten wurde. Beim Schmelzen des letzteren mit Aetzkali entsteht Anthranilsäure (§. 330) oder, wie Cahours fand, bei höherer Temperatur Salicylsäure [4]), welche Delalande auch so, neben Essigsäure, aus Cumarsäure erhielt, wobei er darauf aufmerksam machte, dass diese zur Zimmtsäure in derselben Beziehung stehe, wie die Salicylsäure zur Benzoësäure [5]). Ettling, welcher Salicylsäure durch Oxydation ihres Aldehyds mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure darstellte, fand, dass sie auch beim Erhitzen von dessen Kupfersalz und von Kupferbenzoat entsteht, und demnach ein Oxydationsproduct der Benzoësäure ist [6]). Vorher hatte Gerhardt schon beobachtet, dass die Salicylsäure beim Erhitzen in Kohlendioxid und Phenol zerfällt, gerade wie die Anthranilsäure sich in Kohlendioxid und Phenol spaltet. So war ein inniger Zusammenhang zwischen folgenden Verbindungen nachgewiesen:

Benzol C_6H_6	Benzoësäure $C_7H_6O_2$	Zimmtsäure $C_9H_8O_2$
Phenol C_6H_6O	Salicylsäure $C_7H_6O_3$	Cumarsäure $C_9H_8O_3$
Anilin C_6H_7N	Anthranilsäure $C_7H_7NO_2$	—

Hofmann vermuthete, nachdem er gefunden hatte, dass salpetrige Säure Anilin in Phenol überführt, dass man auf dieselbe Weise Anthranilsäure in Salicylsäure verwandeln könne, was die Versuche Gerland's bestätigten [7]).

Synthetisch wurde Salicylsäure von Kolbe und Lautemann durch Einwirkung von Kohlendioxid auf ein Gemisch von Phenol und Natrium erhalten [8]). Ersterer fand dann, dass sie auch entsteht, wenn man Kohlendioxid über erhitztes Natriumphenat leitet, wobei die Hälfte des Phenols frei wird [9]):

$$2\,C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<ONa}{<CO_2Na} + C_6H_5.OH.$$

[1]) Ann. chim. phys. **69**, 298; Ann. Chem. Pharm. **30**, 165. [2]) Journ. prakt. Chem. [1] **26**, 396. [3]) Ann. Chem. Pharm. **45**, 19. [4]) Ann. Chem. Pharm. **52**, 343. [5]) Ibid. **45**, 336. [6]) Ibid. **53**, 77. [7]) Ibid. **86**, 147. [8]) Ibid. **115**, 201. [9]) Journ. prakt. Chem. [2] **10**, 89.

Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phenol und Aethylchlorformiat entsteht Aethylsalicylat [1]):

$$C_6H_5.ONa + ClCO_2.C_2H_5 = C_6H_4<^{OH}_{CO_2.C_2H_5} + NaCl.$$

Erhitzt man ein Gemisch von Tetrachlormethan und Phenol mit weingeistigem Kali auf 100°, so entsteht Salicylsäure neben Paroxybenzoësäure (§. 24) [2]).

Salicylsäure bildet sich auch beim Schmelzen von Orthokresol [3]), Toluolorthosulfosäure [4]) u. s. w. mit Aetzkali, sowie beim Erhitzen von Kupferbenzoat mit Wasser auf 180° [5]) und wenn man Natrium längere Zeit mit Aethylsuccinat in Berührung lässt [6]).

Man hat sie auch durch Einwirkung von Wasserstoffdioxid auf eine Lösung von Benzoësäure in Schwefelsäure erhalten [7]).

Auch in der Natur kommt sie vor; Löwig und Weidmann fanden in den Blüthen von *Spiraea Ulmaria*, neben Salicylaldehyd, eine in Nadeln krystallisirende Säure, welche sie nicht näher untersuchten [7]), die aber offenbar Salicylsäure war. Als Methylester ist sie im ätherischen Oele von Gaultheriaarten enthalten.

(365) Früher stellte man sie ausschliesslich aus dem Wintergrünöle von *Gaultheria procumbens* dar, indem man es mit Kali verseifte und das Product mit Salzsäure zersetzte. Jetzt gewinnt man sie im Grossen nach Kolbe's Verfahren.

Man löst die berechnete Menge reinen Phenols in starker Natronlauge, dampft ab, bringt den Rückstand unter Zerreiben zur staubigen Trockne und erhitzt das Product in einer Metallretorte unter Einleiten von vorgewärmtem Kohlendioxid langsam auf 180°. Nach einiger Zeit fängt Phenol an über zu destilliren, das später in reichlicher Menge kommt, worauf man auf 200° erhitzt und die Operation unterbricht, sobald kein Phenol mehr übergeht. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure fractionirt gefällt, wobei sich zuerst Harz und Farbstoffe abscheiden; dann ziemlich reine Säure, welche man durch Umkrystallisiren aus Wasser und durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf [8]) reinigt.

Nach einem anderen patentirten Verfahren wird Chlorkohlenoxid, welches jetzt im Grossen gewonnen wird (Bd. I, 2. Aufl., §. 406), zu einem auf 140° erhitzten Gemische von Natron und Natriumphenat geleitet und die Temperatur schliesslich auf 200° erhöht [9]).

Ueber den Verlauf der Reaction, welche stattfindet, wenn Natriumphenat in einem Strome von Kohlendioxid erhitzt wird, sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden. Die richtige Erklärung wurde von

1) Wilm u. Wischin, Zeitschr. Chem. 1868, 6. 2) Reimer u. Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1285. 3) Barth, Ann. Chem. Pharm. 154, 360. 4) Wolkow, Zeitschr. Chem. 1870, 326. 5) Smith, Amer. chem. Journ. 2, 338. 6) Herrmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 646. 7) Hanriot, Compt. rend. 102, 1250. 8) Rautert, ibid. 8, 537. 9) Ibid. 18, Ref 90.

R. Schmitt gefunden[1]). Reines trockenes Natriumphenat absorbirt Kohlendioxid, wobei Natriumphenylcarbonat, $C_6H_5O.CO.ONa$, entsteht, ein weisses Pulver, welches von Wasser augenblicklich unter Freiwerden von Phenol und saurem Natriumcarbonat zersetzt wird. Erhitzt man es in einer geschlossenen Röhre auf 120⁰ bis 130⁰, so verwandelt es sich quantitativ in Mononatriumsalicylat. Bei Kolbe's Reaction findet diese vollständige Umsetzung nicht statt, und bei höherer Temperatur wirkt das Mononatriumsalicylat auf das Natriumphenat unter Freiwerden von Phenol ein:

$$NaO.C_6H_5 + CO_2 = \begin{matrix} OC_6H_5 \\ | \\ CO_2Na \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.OH \\ | \\ CO_2Na \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_6H_4.OH \\ | \\ CO_2Na \end{matrix} + NaO.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_4.ONa \\ | \\ CO_2Na \end{matrix} + HO.C_6H_5.$$

Man erhält daher Salicylsäure am einfachsten, indem man absolut trockenes Natriumphenat in einen Autoclaven bringt, etwas mehr als die berechnete Menge Kohlendioxid unter Abkühlen einpumpt oder es im festen Zustande zusetzt, dann unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen lässt, worauf man auf 120⁰ bis 130⁰ erhitzt[2]).

(366) Salicylsäure schmeckt schwach zusammenziehend, säuerlich süss, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, während sie beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung sich in monoklinen Prismen ausscheidet.

100 Theile Wasser lösen bei:

0⁰	15⁰	100⁰
0·085	0·225	7·925

Absoluter Alkohol und Aether lösen etwa die Hälfte ihres Gewichtes der Säure[3]); sie ist auch leicht in Chloroform löslich, wodurch sie sich von ihren Isomeren unterscheidet. Ferner wird sie von Lösungen der Acetate und Citrate der Alkalimetalle reichlich aufgenommen[4]).

Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tiefviolett gefärbt; freie Säuren, besonders Essigsäure und Salzsäure, beeinträchtigen die Reaction[5]). Sie verhindert die Fällung von Kupfersalzen durch Alkalien, was ihre Isomeren nicht thun[6]). Durch Kochen mit starker Salpetersäure geht sie leicht in Pikrinsäure über, und Chromsäurelösung oxydirt sie zu Wasser, Kohlendioxid und etwas Ameisensäure[7]).

Sie schmilzt bei 155⁰ bis 156⁰[8]), sublimirt beim vorsichtigen Er-

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 397. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, Ref. 624; Schmitt, loc. cit. [3]) Ueber Löslichkeit u. s. w. s. Ost, Journ. prakt. Chem. [2] **17**, 232; Bourgoin, Bull. soc. chim. **29**, 247; **31**, 57. [4]) Rother, Pharm. Journ. Trans. 1886, 328. [5]) Pagliani, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 385. [6]) Weith, ibid. **9**, 342. [7]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. **150**, 9. [8]) Hübner, ibid. **162**, 74.

hitzen, beim raschen aber zerfällt sie zum Theil in Phenol und Kohlendioxid, was vollständig stattfindet, wenn man sie im zugeschlossenen Rohre auf 250° bis 260° zwei Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich dann die schon erwähnte Verbindung beider Körper ab (§. 65)[1]). Diese Zersetzung geht auch vor sich beim längeren Erhitzen mit Wasser auf 220° bis 230° und schneller in Gegenwart von Salzsäure bei 140° bis 150°[2]). Natriumamalgam verändert sie nur in saurer Lösung, wobei ein Harz, vielleicht Saliretin, entsteht[3]).

Um die Reinheit der Salicylsäure zu prüfen, zerreibt man ein bohnengrosses Stück mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure, in welcher sie sich vollständig farblos lösen muss[4]). Ferner, wenn man ihre alkoholische Lösung auf einem Uhrglase verdampfen lässt, müssen die Spitzen der efflorescirenden Krystalle klar und farblos sein; sind sie gelb bis braun gefärbt, so sind Harze oder Farbstoffe beigemischt, und haben sie eine rosa oder violette Farbe, so ist die Säure eisenhaltig.

Da die Salicylsäure sich so leicht in Kohlendioxid und Phenol spaltet, vermuthete Kolbe, dass sie ähnlich dem letzteren kräftig antiseptisch wirke; Versuche, die er in dieser Richtung anstellte, bestätigten seine Annahme im vollsten Maasse. Ueberraschend schnell hat sie den Weg in die Technik und die Haushaltung gefunden. Vor dem Phenol hat sie den Vorzug, dass sie geruchlos und nicht giftig ist. Ihre zwei Isomeren wirken nach Kolbe nicht antiseptisch[5]).

Salicylsäure findet auch in der Medicin als äusserliches und innerliches Mittel Verwendung. Nach den Beobachtungen verschiedener Aerzte soll die aus Gaultheriaöl gewonnene Säure wirksamer sein als die künstlich dargestellte. Vielleicht beruht dieses darauf, dass die zuerst im Handel erschienene Säure noch ziemlich unrein war[6]).

(367) Salicylate. Die Salicylsäure wurde zuerst als einbasisch, später als zweibasisch betrachtet. Piria sagt darüber:

„Die Salicylsäure zeigt bekanntlich unter den einbasischen Säuren die sonderbare Ausnahme, saure Aetherarten zu bilden, so dass diese mehr den sauren Aetherarten der mehrbasischen Säuren, als den neutralen Aethern vergleichbar sind. Im Verlauf von Untersuchungen, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, ist es mir gelungen, die Ursache dieser Ausnahme aufzufinden, oder vielmehr, ich habe gefunden, dass diese von den Chemikern angenommene Ausnahme gar nicht stattfindet. Die Salicylsäure, welche bisher als eine einbasische Säure betrachtet wurde, ist nämlich eine zweibasische, und als solche sehr bestimmt charakterisirt; sie bildet so leicht Salze mit zwei Aequivalenten Basis, dass man sich wundern muss, wie dieselben so lange unbemerkt

1) Klepl, Journ. prakt. Chem. [2] **25**, 464. 2) Gräbe, ibid. **139**, 143. 3) Velden, Journ. prakt. Chem. [2] **15**, 164. 4) Hager, Fresenius' Zeitschr. **16**, 259. 5) Journ. prakt. Chem. [2] **11**, 9. 6) Williams, Yearbook, Pharm. 1884, 424.

geblieben sind. Ich will im Nachstehenden die Salze mit einem Aequivalent Basis, die schon bisher bekannt waren, als saure salicylsaure Salze bezeichnen, und die Benennung neutrale salicylsaure Salze den von mir jetzt entdeckten Salzen mit zwei Aequivalenten Basis beilegen“ [1]).

Diese Ansicht wurde von den meisten Chemikern angenommen; Kolbe aber betrachtete sie als eine einbasische Oxysäure. Weitere Untersuchungen ergaben dann, dass sie zugleich eine einbasische Säure und ein Phenol ist und daher zwei, leicht durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält. Man bezeichnet jetzt gewöhnlich die so erhaltenen Salze als basische Salicylate und als normale solche, in welchen das Metall den Wasserstoff des Carboxyls ersetzt. Letztere sind neuerdings von Milone ausführlich untersucht worden [2]).

Kaliumsalicylat, $C_6H_4(OH)CO_2K$, erhält man durch Auflösen der Säure in Potaschelösung, Verdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist. Aus Wasser krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten in Nadeln. Erhitzt man es auf 210^0 bis 220^0, so zerfällt es glatt in basisches Kaliumparaoxybenzoat, Phenol und Kohlendioxid:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2K\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2K\end{cases} + C_6H_5.OH + CO_2.$$

Dampft man eine Lösung von einem Molecül der Säure und zwei Molecülen Aetzkali ein und erhitzt auf 220^0, so entsteht ebenfalls das basische Salz der Paraoxybenzoësäure neben Phenol:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2K\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2K\end{cases} + C_6H_5.OH + K_2CO_3.$$

Wendet man aber drei oder mehr Molecüle Kali an, so wird die Salicylsäure nicht verändert; nimmt man vier, so fängt sie erst bei 300^0 an, in Kohlendioxid und Phenol zu zerfallen, aber sind sechs Molecüle vorhanden, so bleibt sie selbst bei dieser Temperatur ganz unverändert [3]).

Rubidiumsalicylat verhält sich beim Erhitzen wie das Kaliumsalz [4]).

Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH)CO_2Na$, bildet ein krystallinisches Pulver oder seideglänzende Tafeln, welche unangenehm süss schmecken. Es löst sich in seinem gleichen Gewichte Wasser und wird in der Medicin verwendet. Erhitzt man es über 200^0, so entweichen Phenol und Kohlendioxid und das basische Salz bleibt zurück, ohne dass sich selbst bei 300^0 eine Spur Paroxybenzoësäure bildet. Wird Salicylsäure mit vier Molecülen Natron auf diese Temperatur erhitzt, so zerfällt sie in Phenol und Kohlendioxid, während, wenn man acht Molecüle anwendet, die meiste unverändert bleibt (Ost).

Umgekehrt verwandelt sich Natriumparaoxybenzoat, wenn es in einem

[1]) Ann. Chem. Pharm. **93**, 262. [2]) Gaz. chim. ital. **15**, 219. [3]) Ost, Journ. prakt. Chem. [2] **11**, 391. [4]) v. d. Velden, ibid. [2] **15**, 151.

Strome von Kohlendioxid auf 290° erhitzt wird, unter Abspaltung von Phenol und Kohlendioxid in basisches Natriumsalicylat[1]), während oberhalb 300° sich Oxyisophtalsäure, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$, und Oxytrimesinsäure, $C_6H_2(OH)(CO_2H)_3$, bilden.

Löst man gleiche Molecüle Salicyläure und ihres normalen Salzes in Weingeist und concentrirt, so erhält man harte, klare Krystalle von $C_7H_6O_3 + C_7H_5NaO_3$, welche von Wasser in Pseudomorphosen von Salicylsäure verwandelt werden[2]).

Lithiumsalicylat geht bei 300° in das basische Salz über, ohne Bildung von Paraoxybenzoësäure.

Thalliumsalicylat, $C_6H_4(OH)CO_2Tl$, erhält man durch Neutralisiren der Säure mit Thalliumcarbonat; es krystallisirt beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung in derben Nadeln. Setzt man die berechnete Menge Thalliumhydroxid zu der Lösung, so scheidet sich das basische Salz, $C_6H_4(OTl)CO_2Tl$, in gelblichen, perlmutterglänzenden, rhombischen Täfelchen aus, die in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Dasselbe entsteht auch, neben Phenol, wenn man das normale Salz bis zu 300° erhitzt, während bei höherer Temperatur die Salicylsäure zum Theil in Paraoxybenzoësäure und Oxyisophtalsäure übergeht (v. d. Velden).

Ammoniumsalicylat, $2C_6H_4(OH)CO_2NH_4 + H_2O$, bildet leicht lösliche, monokline Krystalle; erhitzt man es im Ammoniakstrome, so zerfällt es in Phenol und Ammoniumcarbonat. Aehnlich verhält sich das Methylaminsalz und das des Anilins, während Teträthylammoniumsalicylat beim Erhitzen in Triäthylamin und Aethylsalicylat zerfällt[3]).

Calciumsalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in Octoëdern; erhitzt man es mit einer Lösung von Calciumsucrat oder kocht man Salicylsäure mit überschüssiger Kalkmilch, so entsteht das basische Salz $C_7H_4O_3Ca + H_2O$, welches ein sandiges, alkalisch reagirendes und in Wasser fast unlösliches Krystallpulver ist (Piria).

Baryumsalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Ba + H_2O$, erhält man durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat; es krystallisirt in strahlenförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln. Setzt man Barytwasser zu seiner kochenden, concentrirten Lösung, so scheidet sich das schwer lösliche, alkalisch reagirende, basische Salz, $C_7H_4O_3Ba + 2H_2O$, in Blättchen oder kleinen Nadeln aus.

Bleisalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Pb + H_2O$, scheidet sich aus kochendem Wasser in schönen, durchsichtigen Krystallen aus; kocht man es mit Wasser oder setzt Bleiessig zur heissen Lösung, so bildet sich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag von $C_7H_4O_3Pb$. Fügt man da-

[1]) Kupferberg, Journ. prakt. Chem. [2] 13, 104. [2]) Hoffmann, Arch. Pharm. [3] 12, 226. [3]) Kupferberg, Journ. prakt. Chem. [2] 16, 437.

gegen etwas Ammoniak hinzu und kocht, so entsteht das basische Salz $2(C_7H_4O_3)Pb + 3PbO$, welches ein leichtes, aus glimmerähnlichen Blättchen bestehendes Pulver bildet.

Kupfersalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Cu + 4H_2O$, erhält man am besten durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Kupfervitriol; es krystallisirt in langen, blaugrünen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und beim Kochen damit in das basische Salz $C_7H_4O_3Cu + H_2O$ zerfallen, welches ein gelbgrünes Pulver ist.

Basisches Kaliumkupfersalicylat, $C_7H_4O_3Cu + C_7H_4O_3K_2 + 4H_2O$, entsteht, wenn man Salicylsäure in eine Lösung von Kupfertartrat in mässig starker Kalilauge einträgt, wobei sich allmälig ein grüner Krystallbrei bildet, den man auf porösem Porcellan trocknet und in wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so kleine, smaragdgrüne, rhombische Tafeln, die in Weingeist unlöslich sind und sich in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe lösen. Kocht man die wässerige Lösung, so wird sie farblos unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxid. Mit Baryumchlorid giebt sie nach einiger Zeit einen zeisiggrünen, krystallinischen Niederschlag von $C_7H_4O_3Cu + C_7H_4O_3Ba + 4H_2O$.

Silbersalicylat, $C_7H_5O_3Ag$, ist ein Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in sehr glänzenden, durchsichtigen Nadeln krystallisirt.

Bordisalicylsäure, $B(OH)(OC_6H_4.CO_2H)_2$, ist in freiem Zustande nicht bekannt; das Natriumsalz entsteht, neben freier Borsäure, wenn man vier Molecüle Salicylsäure zu einer kochenden Lösung von einem Molecül Borax setzt, sowie durch Auflösen von gleichen Molecülen Borsäure, Salicylsäure und Natriumsalicylat:

$$HO{-}B\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + HO.C_6H_4.CO_2H + HO.C_6H_4.CO_2Na =$$

$$HO{-}B\begin{cases}OC_6H_4.CO_2H\\OC_6H_4.CO_2Na\end{cases} + 2H_2O.$$

Es bildet Krystallkrusten und ist leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich. Die wässerige Lösung bräunt Curcuma, röthet Lackmus und wird von Eisenchlorid violett gefärbt; Salzsäure scheidet Salicylsäure ab. Es sind noch verschiedene andere Salze dargestellt worden; das Baryumsalz ist ein in kochendem Wasser schwer löslicher Niederschlag [1]).

(368) Methylsalicylat, $C_6H_4(OH)CO_2.CH_3$. Cahours fand 1843, dass das Wintergrünöl, welches im canadischen Thee oder *Gaultheria procumbens*, einer Ericacee, enthalten ist, die im Norden der Vereinigten Staaten und Canada häufig vorkommt, neben einer kleinen Menge eines

[1]) Jahns, Arch. Pharm. [3] **12**, 212.

Terpens, aus dieser Verbindung besteht, welche er zum Vergleiche durch Destillation von Salicylsäure mit Holzgeist und Schwefelsäure darstellte[1]). Da sie als Phenol Metallsalze bildet, wurde sie auch Gaultheriasäure und Methylsalicylsäure genannt, welch letzterer Name jetzt der folgenden Verbindung zukommt.

Auch die ätherischen Oele von *Gaultheria punctata* und *Gaultheria leucocarpa*, welche auf den Gipfeln erloschener Vulcane in Java wachsen[2]) und das von *Andromeda Lechenaultii*, einer Ericacee, die in reichlicher Menge im Nilgherrigebirge Indiens vorkommt[3]), bestehen fast ganz aus Methylsalicylat.

Es ist eine Flüssigkeit, welche sehr angenehm riecht, erfrischend gewürzhaft schmeckt und bei 217⁰ siedet. Das Wintergrünöl ist in Amerika als Parfüm sehr beliebt; das künstlich gewonnene, welches man leicht durch Erwärmen von Salicylsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhält, hat nicht den feinen Geruch des Naturproducts.

Methylsalicylsäure, $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$. Cahours erhielt deren Methylester, $C_6H_4(OCH_3)CO_2.CH_3$, durch Einwirkung von Aetzkali und Methyljodid auf Gaultheriaöl. Er ist eine Flüssigkeit, welche bei 244⁰ bis 246⁰ siedet (Schreiner). Um die Säure darzustellen, erhitzt man zwei Theile Methylsalicylat mit einem Theil Aetzkali und drei bis vier Theilen Methyljodid auf 100⁰ bis 120⁰, unterwirft das Product der Destillation, um Methylalkohol und Methyljodid zu entfernen, und kocht den Rückstand mit Natronlauge, worauf man mit Salzsäure fällt. Um vorhandene freie Salicylsäure wegzuschaffen, kocht man mit überschüssiger Kalkmilch, wobei unlösliches, basisches Calciumsalicylat entsteht, während Calciummethylsalicylat in Lösung bleibt, welches man mit Salzsäure zersetzt[4]).

Methylsalicylsäure krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, monoklinen Tafeln und aus Weingeist in Prismen, welche bei 98·5⁰ schmelzen und sich oberhalb 200⁰ in Kohlendioxid und Anisol spalten. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zerfällt sie in Salicylsäure und Methylchlorid; Jodwasserstoff wirkt ähnlich.

Das Natriumsalz der Säure entsteht auch, neben wenig ihres Methylesters und Natriumsalicylats, wenn man Gaultheriaöl mit Natrium erhitzt:

$$\begin{matrix} C_6H_4.ONa \\ | \\ CO_2.CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_4.OH \\ | \\ CO_2.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ | \\ CO_2.CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_4.OH \\ | \\ CO_2Na \end{matrix}$$

In ähnlicher Weise wirken dann zwei Molecüle der Natriumverbindung auf einander ein[5]):

1) Ann. Chem. Pharm. **48**, 83; **53**, 327. 2) de Vrij, Pharm. Journ. Trans. [3] **2**, 503; Köhler, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 246. 3) Broughton, Pharm. Journ. Trans. [3] **2**, 281. 4) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. **139**, 137. 5) Ibid. **142**, 327.

$$\begin{array}{c} C_6H_4.ONa \\ | \\ CO_2.CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CO_2.CH_3 \\ | \\ C_6H_4.ONa \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_4.OCH_3 \\ | \\ CO_2Na \end{array} + \begin{array}{c} CO_2Na \\ | \\ C_6H_4.OCH_3 \end{array}$$

Salicylsäureester.

	Schmelzp.	Siedep.
Aethylsalicylat [1], $C_6H_4(OH)CO_2.C_2H_5$, flüssig . . .	—	223°
Propylsalicylat [2], $C_6H_4(OH)CO_2.C_3H_7$, flüssig . . .	—	239
Amylsalicylat [3], $C_6H_4(OH)CO_2.C_5H_{11}$, flüssig . . .	—	270
Aethylensalicylat [4], $(C_6H_4.OH.CO_2)_2C_2H_4$, Nadeln .	83°	—
Propenylsalicylat [5], $C_6H_4(OH)CO_2.C_3H_5(OH)_2$, flüssig	—	—

Alkylsalicylsäuren.

	Schmelzpunkt
Aethylsalicylsäure [6], $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2H$, langsam erstarrendes Oel	19·4°
Isopropylsalicylsäure [7], $C_6H_4(OC_3H_7)CO_2H$, flüssig	—
Benzylsalicylsäure [8], $C_6H_4(OC_7H_7)CO_2H$, kleine Tafeln	75
Aethylensalicylsäure [9], $C_2H_4(OC_6H_4.CO_2H)_2$, lange Nadeln	151 bis 152°

Ester der Alkylsalicylsäuren.

	Siedepunkt
Aethylmethylsalicylat [10], $C_6H_4(OCH_3)CO_2.C_2H_5$	260°
Methyläthylsalicylat [11], $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2.CH_3$	256–257
Diäthylsalicylat [12], $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2.C_2H_5$	258–256
Methylisopropylsalicylat [13], $C_6H_4(OC_3H_7)CO_2.CH_3$. . .	250
Methylbenzylsalicylat [14], $C_6H_4(OC_7H_7)CO_2.CH_3$, oberhalb .	320
	Schmelzpunkt
Aethyläthylensalicylat [15], $C_2H_4(OC_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$, dicke Blättchen	96–97°

[1]) Baly, Ann. Chem. Pharm. **70**, 269; Schreiner, ibid. **197**, 17; Göttig, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1473. [2]) Cahours, Jahresber. Chem. 1874, 333. [3]) Drion, Ann. Chem. Pharm. **92**, 313. [4]) Gilmer, ibid. **127**, 377. [5]) Göttig, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1817. [6]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. **150**, 1; Göttig, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1474. [7]) Kraut. [8]) Perkin, Ann. Chem. Pharm. **148**, 27. [9]) Weddige, Journ. prakt. Chem. [2] **21**, 128. [10]) Gräbe; Schreiner. [11]) Schreiner. [12]) Göttig; Schreiner. [13]) Kraut. [14]) Perkin. [15]) Weddige.

Phenylsalicylat, $C_6H_4(OH)CO_2 . C_6H_5$, erhielt Seifert[1]) durch Erhitzen von Salicylsäure und Phenol mit Phosphoroxychlorid:

$$2\,C_6H_4(OH)CO_2H + 2\,C_6H_5 . OH + POCl_3 = 2\,C_6H_4(OH)CO_2 . C_6H_5 + 3\,HCl + HPO_3.$$

Eine bessere Ausbeute gewinnt man bei Anwendung der Natriumsalze, und im Grossen stellt man das Salol durch Erhitzen von Phosphorpentachlorid oder Oxychlorid auf das Rohproduct der Einwirkung von Kohlendioxid auf Natriumphenat dar:

$$C_6H_4(OH)CO_2Na + C_6H_5 . ONa + PCl_5 = C_6H_4(OH)CO_2 . C_6H_5 + 2\,NaCl + POCl_3.$$

$$2\,C_6H_4(OH)CO_2Na + 2\,C_6H_5 . ONa + POCl_3 = 2\,C_6H_4(OH)CO_2 . C_6H_5 + 3\,NaCl + NaPO_3.$$

Salol krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 42⁰ bis 42·5⁰ schmelzen und geruchlos sind; die verdünnte, weingeistige Lösung aber riecht an Wintergrünöl erinnernd.

Man benutzt es in der Medicin statt Salicylsäure, da es den Magen nicht wie letztere angreift, indem es erst im Zwölffingerdarm Zersetzung erleidet, und beim äusseren Gebrauche nicht ätzend wirkt; ausserdem lässt es sich wegen seines niedrigen Schmelzpunktes leichter als Salicylsäure bei Verbänden u. s. w. anwenden.

Phenylmethylsalicylat, $C_6H_4(OCH_3)CO_2 . C_6H_5$, stellte Seifert in ähnlicher Weise dar; es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, welche bei 59⁰ schmelzen.

Acetylsalicylsäure, $C_6H_4(OCO . CH_3)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure oder ihr Natriumsalz und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche bei 118⁰ bis 118·5⁰ schmelzen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung; erhitzt man die Säure mit Ammoniak, so entsteht Ammoniumsalicylat, aber kein Salicylamid (Kraut).

Salicylsäurechloraldid, $C_6H_4{<}^{O}_{CO}{>}CH.CCl_3$, entsteht, wenn man Salicylsäure mit überschüssigem Chloral längere Zeit auf 130⁰ bis 150⁰ erhitzt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether und krystallisirt aus letzterem in Prismen, welche bei 124⁰ bis 125⁰ schmelzen[2]).

Disalicylsäure, $(C_6H_4 . CO_2H)_2O$. Diese Verbindung, welche auch Salicylsäureanhydrid oder Salicylosalicylsäure genannt wird, erhielt Gerhardt durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumsalicylat[3]). Sie entsteht auch, wenn man Acetylsalicylsäure für sich oder

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 31, 462. [2]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 197, 41. [3]) Ibid. 87, 159.

Salicylsäure mit Acetylchlorid längere Zeit auf 130° bis 140° erhitzt [1]) und ist eine amorphe Masse, welche in kohlensauren Alkalien löslich ist und durch Säuren unverändert gefällt wird. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung; wässeriges Ammoniak führt sie in Salicylamid und Ammoniumsalicylat, und Kalilauge in Salicylsäure über.

Salicylid, $C_7H_4O_2$, entsteht beim Erwärmen von Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle + H_2O.$$

Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden, kugelförmig vereinigten Blättchen, welche bei 195° bis 200° schmelzen, wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und von Kalilauge wieder in Salicylsäure übergeführt [2]).

Tetrasalicylid, $C_{28}H_{18}O_9$, entsteht neben der vorhergehenden Verbindung und ist eine in Alkohol unlösliche, harzartige Masse.

Salicyloxyessigsäure, $C_6H_4(OCH_2.CO_2H)CO_2H$, erhält man durch Oxydation von Orthoaldehydophenoxylessigsäure (§. 359) mit Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, welche bei 186° bis 187° schmelzen. Ihre leicht löslichen Salze krystallisiren gut [3]).

(369) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure. Wie schon früher erwähnt, fand Chiozza 1852, dass, wenn man Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid behandelt und das Product destillirt, sich ein Destillat bildet, welches, mit Wasser behandelt, Orthochlorbenzoësäure liefert (§. 317). Gerhardt, welcher diesen Versuch wiederholte, fand, dass die nicht destillirte Flüssigkeit, welche man auch, neben Methylchlorid, durch Behandlung von Gaultheriaöl oder Methylsalicylat mit Phosphorchlorid erhält, Salicylchlorid, $C_7H_5O_2Cl$, ist, da sie von Wasser in Salicylsäure und von Alkoholen in deren Ester übergeführt wird [4]). Drion erweiterte diese Beobachtungen, indem er beobachtete, dass sich nur Spuren von Phosphoroxychlorid bei obiger Reaction bilden, und das Product bei der Destillation zum Theil in Chlorbenzoylchlorid übergeht [5]).

Zu ganz anderen Ergebnissen kam Couper; indem er zwei Molecüle Phosphorchlorid auf ein Molecül Gaultheriaöl einwirken liess und dann destillirte, ging zunächst überschüssiges Phosphorchlorid über, und zwischen 285° bis 295° destillirte eine Flüssigkeit, welche er Salicyltrichlorphosphat nannte und welche sich nach folgender Gleichung bildet:

$$C_8H_8O_3 + PCl_5 = HCl + CH_3Cl + C_7H_4Cl_3PO_3.$$

1) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 150, 13. 2) Schiff, ibid. 163, 220. 3) Rössing, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2988. 4) Ann. Chem. Pharm. 89, 363. 5) Ibid. 92, 312.

Dasselbe, welches er auch aus Salicylsäure erhielt, wird von Wasser in Salzsäure, Phosphorsäure und Salicylsäure zersetzt:

$$C_7H_4Cl_3PO_3 + 4H_2O = 3HCl + PO_4H_3 + C_7H_6O_3.$$

Als er es einer raschen Destillation unterwarf, entwickelte sich eine reichliche Menge von Chlorwasserstoff, und oberhalb 300° destillirte eine Flüssigkeit, welche, in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, grosse Krystalle von Salicylmonochlorphosphat, $C_7H_4ClPO_4$, absetzte, welches, wie auch das Trichlorphosphat, an feuchter Luft in Phosphorsalicylsäure, $C_7H_7PO_6$, überging. Hiernach erschien ihm die Existenz des Salicylchlorids, welches nicht analysirt wurde, zweifelhaft [1]).

Hierzu bemerkte Drion, dass, wenn letztere Verbindung auch nicht rein erhalten wurde, sie doch ohne Zweifel existire, indem sie mit den Alkoholen Aether der Salicylsäure bilde [2]).

Kolbe und Lautemann kamen zu demselben Schlusse; nach ihnen erhält man durch Destillation von Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid ein Gemisch von Chlorbenzoylchlorid, Salicylchlorid und Chlorsalicyltrichlorid [3]). Kekulé, welcher um dieselbe Zeit diese Reaction untersuchte, fand, dass, wenn man, um Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid zu verflüchtigen, das Product auf 180° bis 200° erhitzt, eine Flüssigkeit zurückbleibt, welche, bei der Zersetzung mit Wasser, Salicylsäure neben Spuren von Chlorbenzoësäure liefert. Sie enthielt übrigens noch 3 Proc. Phosphor und beträchtlich mehr Chlor als die Formel für Salicylchlorid verlangt; bei der Destillation erhielt er reichliche Mengen von Phosphoroxychlorid und Chlorbenzoylchlorid, aber nicht Couper's Verbindung [4]).

Man gelangte nun zur Ansicht, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure folgende Verbindungen entständen:

Salicylchlorid	Chlorbenzoylchlorid	Chlorbenzenyltrichlorid
$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}OH\\COCl\end{matrix}$	$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}Cl\\COCl\end{matrix}$	$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}Cl\\CCl_3\end{matrix}$.

Das Salicylchlorid liesse sich wohl nicht rein erhalten, da es sich bei der Destillation zersetze und so nicht von Chlorbenzoylchlorid und Phosphoroxychlorid getrennt werden könne; nach Miquel solle es namentlich das letztere hartnäckig zurückhalten [5]).

Die richtige Erklärung fand Anschütz, welcher, als er gleiche Molecüle Salicylsäure und Phosphorpentachlorid zusammenbrachte, unter Salzsäureentwickelung eine gelbe Flüssigkeit erhielt, die bei einem Drucke von 11 mm als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit überging, wobei nur ein relativ geringer Rückstand blieb. Dieselbe hat die Zusammensetzung von Couper's Salicyltrichlorphosphat und ist Orthocarbonylphenylphosphorylchlorid, das sich nach folgenden Gleichungen bildet:

[1]) Ann. Chem. Pharm. **109**, 369. [2]) Ibid. **109**, 373. [3]) Ibid. **115**, 183.
[4]) Ibid. **117**, 148. [5]) Ann. chim. phys. [5] **11**, 304.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + PCl_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\COCl\end{matrix}\right. + POCl_3 + H_2O.$$

Das Phosphoroxychlorid wirkt dann auf das Salicylchlorid gerade wie auf Phenol ein:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\COCl\end{matrix}\right. + POCl_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O.POCl_2\\COCl\end{matrix}\right. + HCl.$$

Das reine Chlorid destillirt unter gewöhnlichem Druck bei 285⁰ bis 295⁰. Unterwirft man es aber einer langsamen Destillation, so erhält man bei 270⁰ bis 290⁰ ein Gemisch von Phosphoroxychlorid, Orthochlorbenzoylchlorid und Orthochlortribenzenylchlorid. Setzt man nun die Destillation unter vermindertem Druck fort, so geht Couper's Salicylmonochlorphosphat oder Orthochlorcarbonylphenylmetaphosphat über, das sich neben dem Orthochlorbenzoylchlorid nach folgender Gleichung bildet:

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OPOCl_2\\COCl\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}Cl\\COCl\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OPO_2\\COCl\end{matrix}\right. + POCl_3.$$

Dasselbe siedet unter 11 mm Druck bei 187⁰ und erstarrt beim Erkalten zu Krystallen, welche bei 30⁰ schmelzen.

Von wenig Wasser wird das Chlorid in Salzsäure, Phosphorsäure und Salicylsäure zerlegt; an feuchter Luft dagegen oder bei der Destillation mit wasserfreier Oxalsäure verwandelt es sich in Orthochlorcarbonylphenylmetaphosphat:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OPOCl_2\\COCl\end{matrix}\right. + C_2H_2O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OPO_2\\COCl\end{matrix}\right. + 2\,HCl + CO + CO_2.$$

Löst man es aber in viel kaltem Wasser, so entsteht Couper's Phosphorsalicylsäure oder Orthocarboxylphenylphosphorsäure, $C_6H_4(CO.OH)OPO(OH)_2$, die beim Verdunsten im Vacuum neben Natronkalk als krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, welche bei 147⁰ schmilzt, zurück bleibt.

Wird das Chlorid mit Phosphorpentachlorid auf 165⁰ bis 170⁰ erhitzt, so entsteht Benzenyltrichlorphosphorylchlorid, $C_6H_4(OPOCl_2)CCl_3$, eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unter 11 bis 12 mm Druck bei 178⁰ bis 179⁰ siedet und von Wasser nicht, wie man erwarten sollte, in Oxybenzenyltrichlorid, $C_6H_4(OH)CCl_3$, sondern ebenfalls in Phosphorsalicylsäure verwandelt wird.

Erhitzt man es mit Phosphorchlorid auf 180⁰, so entsteht Orthochlorbenzenyltrichlorid [1]):

$$C_6H_4<^{OPOCl_2}_{CCl_3} + PCl_5 = C_6H_4<^{Cl}_{CCl_3} + 2\,POCl_3.$$

[1]) Anschütz, Ann. Chem. Pharm. 228, 308 und Privatmittheilung.

(370) Salicylamid, $C_6H_4(OH)CO.NH_2$, erhält man durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Gaultheriaöl [1]); es krystallisirt Aether in glänzenden, gelblichen Blättchen, welche bei 142⁰ schmelzen [2]) aus und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren. Als Phenol bildet es Metallsalze; seine Aether erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf die Aether der Alkylsalicylsäuren.

Benzoylsalicylamid, $C_6H_5(O.CO.C_6H_5)NH_2$, bildet sich, wenn man Salicylamid mit Benzoylchlorid auf 180⁰ erhitzt, oder es mit Benzamid schmilzt [3]). Es ist wenig in Weingeist, fast nicht in Aether löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 200⁰ schmelzen.

Disalicylamid, $[C_6H_4(OH)CO]_2NH$, entsteht beim Erhitzen von Salicylamid in einem Strome von Chlorwasserstoff. Es krystallisirt in gelblichweissen, asbestähnlichen Nadeln, welche bei 197⁰ bis 199⁰ unter theilweiser Zersetzung schmelzen, nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und Alkalien löslich sind. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid roth gefärbt [4]).

Salicylanilid, $C_6H_4(OH)CO.NH(C_6H_5)$, bildet sich, wenn man Salicylsäure mit Anilin erwärmt und allmälig zu der erkalteten Masse Phosphortrichlorid setzt. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen Prismen, welche bei 134⁰ bis 135⁰ schmelzen; Eisenchlorid färbt die Lösung violett [5]).

Salicylursäure, $C_6H_4(OH)CO.NH.CH_2.CO_2H$. Wird Salicylsäure innerlich genommen, so wird sie im Harn zum Theil unverändert, zum Theil als Salicylursäure abgeschieden. Letztere ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 160⁰ schmelzen und mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben. Erhitzt man sie mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt sie in Salicylsäure und Amidoessigsäure. Ihr Baryumsalz bildet in Wasser schwer lösliche Prismen [6]).

Salicylonitril, $C_6H_4(OH)CN$, entsteht beim Erhitzen des Amids mit Phosphorpentoxid und ist ein farbloser krystallinischer Körper, welcher bei 195⁰ schmilzt und durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in Salicylsäure übergeht [7]).

Polysalicylonitril, $(C_7H_5ON)x$, erhielt Limpricht durch Erhitzen von Salicylamid auf 270⁰ und betrachtete es als Imid der zweibasischen Salicylsäure [8]). Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, das bei 280⁰ bis 285⁰ schmilzt (Grimaux) und von Aetzkali erst beim

1) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 98, 258. 2) Grimaux, Bull. soc. chim. 13, 25. 3) Chiozza und Gerhardt, Jahresb. Chem. 1856, 502. 4) Schulerud, Journ. prakt. Chem. [2] 22, 298. 5) Kupferberg, ibid. [2] 16, 442; Wanstrat, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 336. 6) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 97, 249. 7) Grimaux, Bull. soc. chim. 13, 26. 8) Ann. Chem. Pharm. 98, 261.

Schmelzen in Salicylsäure verwandelt wird. Erhitzt man es mit Phosphorpentachlorid, so entsteht Orthochlorbenzonitril [1]).

Benzosalicylonitril, $C_6H_4(OCO.C_6H_5)CN$, gewann Limpricht durch Erhitzen von Benzosalicylamid und nannte es Benzoylsalicylimid [2]). Henry erhielt es durch Erwärmen des Polynitrils mit Benzoylchlorid. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen, spröden, glänzenden Blättchen, welche bei 148° bis 149° schmelzen. Die heisse, alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid roth gefärbt.

Substitutionsproducte der Salicylsäure.

(371) Chlorsalicylsäure, $C_6H_3Cl(OH)CO_2H$ (5 : 2 : 1), entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Salicylsäure in Schwefelkohlenstoff [3]), sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Chloramidobenzoësäure [4]). Man erhält sie auch, indem man in der entsprechenden Amidosalicylsäure das Amid durch Chlor ersetzt [5]) und, wenn man Parachlorphenol mit Tetrachlormethan und alkoholischem Kali erhitzt [6]). Sie löst sich bei 20° in 1100 und bei 100° in 80 Theilen Wasser und krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 172° schmelzen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett.

Dichlorsalicylsäure; $C_6H_2Cl_2(OH)CO_2H$ (3 : 5 : 2 : 1), bildet sich beim Erwärmen von Salicylsäure mit Antimonpentachlorid [7]), sowie durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Salicylsäure in Eisessig [8]). Sie ist auch in kochendem Wasser wenig löslich, und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen Prismen, welche bei 214° schmelzen und von Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt werden. Concentrirte Salpetersäure führt sie in dasselbe Dichlornitrophenol über, welches durch Nitriren von α-Dichlorphenol entsteht [9]).

α-Bromsalicylsäure, $C_6H_3Br(OH)CO_2H$ (3 : 2 : 1), hat man aus der entsprechenden Amidobrombenzoësäure erhalten [10]). Sie krystallisirt in leicht löslichen kleinen Nadeln, welche bei 219° bis 220° schmelzen und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothblaue Färbung.

β-Bromsalicylsäure (5 : 2 : 1), entsteht durch directe Einwirkung von Brom auf Salicylsäure [11]) und durch Behandlung von β-Bromamidobenzoësäure mit salpetriger Säure (Hübner und Heinzerling).

[1]) Henry, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 491. [2]) Ann. Chem. Pharm. 99, 250. [3]) Hübner u. Brenken, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 174. [4]) Hübner u. Weiss, ibid. 6, 175. [5]) Schmitt, Jahresb. Chem. 1864, 385; Beilstein, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 816. [6]) Hasse, ibid. 10, 2190. [7]) Lössner, Journ. prakt. Chem. [2] 13, 429. [8]) Smith, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1225. [9]) Smith u. Knerr, Amer. chem. Journ. 8, 95. [10]) Hübner und Heinzerling, Zeitschr. Chem. 1871, 709. [11]) Henry, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 275; Hübner u. Heinzerling.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 164° bis 165° schmelzen; Eisenchlorid färbt sie violett.

Man kennt ferner drei Dibromsalicylsäuren [1]).

Jodsalicylsäure, $C_6H_3J(OH)CO_2H$ (5:2:1), ist aus der entsprechenden Amidosalicylsäure durch die Diazoreaction erhalten worden [2]). Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 196° schmelzen und beim raschen Erhitzen in Jodphenol und Kohlendioxid zerfallen. Dieselbe Säure hatte Lautemann schon früher durch Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge erhalten [3]), während Liechti [4]) und Demole [5]) durch Einwirkung von Jod und Jodsäure eine Jodsalicylsäure darstellten, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich ist und in Nadeln krystallisirt, die bei 183° schmelzen.

Beim Jodiren der Salicylsäure entstehen daher zwei isomere Säuren [6]), wahrscheinlich in wechselnden Verhältnissen; ausserdem bilden sich dabei noch die folgenden Verbindungen.

Dijodsalicylsäure, $C_6H_2J_2(OH)CO_2H$, erhält man am besten durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxid auf eine alkoholische Lösung von Salicylsäure [7]). Sie ist in kaltem Wasser, in heissem etwas leichter und in Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 220° bis 230° und wird, wie die Monojodsalicylsäuren, von Eisenchlorid violett gefärbt.

Trijodsalicylsäure, $C_6HJ_3(OH)CO_2H$, ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Weingeist in gelblichen Nadeln.

(372) Nitrosalicylsäuren. Durch Behandlung von Indigoblau mit verdünnter Salpetersäure erhielten Fourcroy und Vauquelin 1806 eine flüchtige, krystallinische Säure, welche sie für Benzoësäure ansahen. Chevreul erkannte die Eigenthümlichkeit der Indigsäure, welche dann von Buff näher untersucht [8]) und deren Zusammensetzung von Dumas richtig ermittelt wurde [9]). Marchand [10]) bestätigte dessen Resultate und fand, wie auch Gerhardt [11]), dass die Indigsäure identisch mit Nitrosalicylsäure ist. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Salicin erhielt Piria, neben Helicin, die Anilotinsäure, welche nach Major identisch mit Nitrosalicylsäure ist, während Piria sich bestimmt für die Verschiedenheit der zwei Säuren aussprach [12]). Trotzdem nahm man an, es existire nur eine Nitrosalicylsäure, bis Hübner fand, dass

[1]) Rollwage, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1707; Smith, ibid. 1706; Hübner, ibid. 1706. [2]) Goldberg, Journ. prakt. Chem. [2] 19, 368; Hübner, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1347. [3]) Ann. Chem. Pharm. 120, 302. [4]) Ibid. Suppl. 7, 136. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1437. [6]) Fischer, Ann. Chem. Pharm. 180, 346. [7]) Weselsky, ibid. 174, 103. [8]) Schweigg. Journ. Chem. Phys. 51, 38; 54, 163. [9]) Ann. chim. phys. [3] 2, 224. [10]) Journ. prakt. Chem. 26, 385. [11]) Ann. Chem. Pharm. 45, 19. [12]) Ann. Chem. Pharm. 97, 253.

sich beim Nitriren von Salicylsäure zwei bilden [1]). Von diesen ist eine identisch mit der Anilotinsäure, während die Indigsäure ein Gemisch derselben mit der zweiten Nitrosalicylsäure ist [2]). Beide Säuren entstehen auch beim Einleiten salpetriger Dämpfe in Methylsalicylat [3]).

α-Nitrosalicylsäure, ($CO_2H:OH:NO_2 = 1:2:5$), bildet sich ferner, wenn man Paranitrophenol mit Tetrachlormethan und alkoholischem Kali auf 100° erhitzt [4]), sowie beim Kochen von ε-Nitroamidobenzoësäure mit Kalilauge [5]) und beim Einleiten der durch Erhitzen von Bleinitrat gebildeten Dämpfe in eine kalte, wässerige Lösung von Salicylsäure (Hübner).

Um sie darzustellen, löst man 100 Theile Salicylsäure in 800 Theilen Eisessig und setzt allmälig in der Kälte 50 Theile reine Salpetersäure vom specif. Gewichte 1·5 zu, worauf man mit zwei bis drei Raumtheilen Wasser verdünnt und die nach einigen Stunden ausgeschiedene Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Die Mutterlaugen verarbeitet man auf das schwer lösliche Baryumsalz der β-Säure.

α-Nitrosalicylsäure krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 228° schmelzen und sich bei 15° in 1475 Theilen Wasser lösen. In heissem Wasser und Alkohol ist sie leichter löslich; ihre Lösung wird von Eisenchlorid blutroth gefärbt. Kocht man sie mit Salpetersäure, so entsteht Pikrinsäure, und erhitzt man ihren Diäthyläther mit weingeistigem Ammoniak auf 130°, so entsteht das Amid der ε-Amidonitrobenzoësäure. Beim Erhitzen mit Kalk spaltet sie sich in Kohlendioxid und Paranitrophenol.

Normales Baryum-α-Nitrosalicylat, $(C_7H_4NO_5)_2Ba + 4H_2O$, erhält man durch Erhitzen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat; es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in derben, gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln [6]). Das basische Salz, $C_7H_3NO_5Ba + 2H_2O$, entsteht beim Kochen der Säure mit Barytwasser und krystallisirt in citronengelben, atlasglänzenden, schwer löslichen Blättern.

β-Nitrosalicylsäure oder Anilotinsäure, ($CO_2H:OH:NO_2 = 1:2:3$), entsteht vorzugsweise durch Einwirkung von höchst concentrirter und sehr kalter Salpetersäure auf Salicylsäure [7]) und wird auch durch Erhitzen von Orthonitrophenol mit Tetrachlormethan und alkoholischer Kalilauge erhalten (Hasse). Um sie darzustellen, trägt man 10 g Salicylsäure allmälig in ein auf etwa 6° abgekühltes Gemisch von 10 g concentrirter Salpetersäure und 10 bis 12 g Eisessig ein. Man giesst das Gemisch in 250 ccm Wasser und trennt die ausgeschiedenen Säuren mittelst der Baryumsalze.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **195**, 1. [2]) Masino u. Schiff, ibid. **198**, 256. [3]) Smith u. Knerr, Amer. chem. Journ. 8, 99. [4]) Hasse, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 2188. [5]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1730. [6]) Ann. Chem. Pharm. **210**, 344. [7]) Schaumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1346.

β-Nitrosalicylsäure löst sich in 770 Theilen Wasser von 15,5°, leicht in Weingeist und Aether und krystallisirt in langen Nadeln, welche ein Molecül Wasser enthalten und bei 125° schmelzen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 144°; ihre Lösung wird von Eisenchlorid blutroth gefärbt; erhitzt man sie mit Kalk, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Orthonitrophenol und durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Diäthyläther entsteht das Amid der ζ-Amidonitrobenzoësäure.

Normales Baryum-β-Nitrosalicylat, $(C_7H_4NO_5)_2Ba$, krystallisirt in goldgelben Blättchen oder derben, stark lichtbrechenden Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer und in heissem etwas leichter löslich sind. Setzt man Ammoniak zur Lösung, so färbt sie sich tiefroth und dann scheidet sich das basische Salz, $2\,C_7H_3NO_5Ba + 3\,H_2O$, in dicken, blutrothen Nadeln aus.

Dinitrosalicylsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2H$. Den Methylester derselben erhielt Cahours durch Eintröpfeln von Gaultheriaöl in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure [1]). Derselbe krystallisirt in gelblichen Schuppen, welche bei 127° bis 128° schmelzen (Salkowski), und wird von Kalilauge leicht verseift. Stenhouse stellte dann Dinitrosalicylsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf den wässerigen Extrat von *Populus nigra* und *P. balsamifera*, welche Populin enthalten (§. 356), dar [2]). Dieselbe entsteht beim weiteren Nitriren beider Nitrosalicylsäuren, was ihre Constitution feststellt. Man erhält sie am besten, indem man 10 g Salicylsäure in 70 g höchst concentrirte, eiskalte Salpetersäure einträgt, die klare Lösung in 300 ccm Wasser giesst und 24 bis 36 Stunden stehen lässt, worauf man die ausgeschiedene Säure abfiltrirt, auspresst und zur weiteren Reinigung durch Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat in das schwer lösliche Baryumsalz überführt, welches man dann mit Salzsäure zersetzt [3]).

Dinitrosalicylsäure ist in kaltem Wasser leicht, in heissem sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken, glänzenden Tafeln oder beim raschen Erkalten in feinen Nadeln mit einem Molecül Wasser. Ihre Lösungen werden von Eisenchlorid dunkelblutroth gefärbt; erhitzt man sie mit Wasser auf 200°, so zerfällt sie in Kohlendioxid und gewöhnliches Dinitrophenol.

Kaliumdinitrosalicylat. Setzt man Kalilauge zur wässerigen Lösung der Säure bis zur stark alkalischen Reaction, so erhält man das Salz $C_6H_2(NO_2)_2(OK)CO_2K + H_2O$, welches in langen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt, die erhitzt lebhaft verpuffen. Verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure scheiden aus der Lösung das Salz $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2K$ ab, welches aus kochendem Wasser in dunkelgelben, derben, kurzen Nadeln krystallisirt.

1) Ann. Chem. Pharm. 69, 232. 2) Ibid. 78, 1. 3) Hübner, ibid. 195, 45.

Baryumdinitrosalicylat, $C_6H_2(NO_2)_2OBaCO_2 + 3H_2O$, bildet gelbe, derbe Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

(373) α-Amidosalicylsäure, $C_6H_3(NH_2)(OH)CO_2H$, erhielt Beilstein durch Reduction der Nitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure[1]). Statt letzterer wendet man besser Eisessig an (Hübner). Sie krystallisirt in atlasglänzenden Nadeln, welche in Weingeist und kaltem Wasser nicht, in heissem schwer löslich sind; die Lösung scheidet an der Luft bald einen braunen, amorphen Körper ab; Eisenchlorid färbt sie kirschroth und dann entsteht ein braunschwarzer Niederschlag.

Amidosalicylsäure bildet Salze mit Basen und Säuren; beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Paramidophenol[2]).

Trimethylamidosalicylsäure, $C_6H_3(OH)\begin{cases}CO \\ N(CH_3)_3\end{cases}\!\!>O$. Diese Verbindung, welche man auch Oxybenzbetaïn nennen kann, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid und Kali auf Amidosalicylsäure und krystallisirt aus Wasser in schneeweissen, zolllangen Nadeln, welche vier Molecüle Wasser enthalten, sehr bitter schmecken, von Eisenchlorid rothviolett gefärbt werden und mit Mineralsäuren gut krystallisirende Salze bilden.

Erhitzt man die wasserfreie Verbindung, so geht sie in den isomeren Methyläther der Dimethylamidosalicylsäure, $C_6H_3(OH)N(CH_3)_2CO_2CH_3$, über, welcher rhombische Prismen bildet und beim Kochen mit Salzsäure in Methylalkohol und Dimethylamidosalicylsäure zerfällt, die in schwer löslichen Nädelchen krystallisirt[3]).

β-Amidosalicylsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt; ihre Salzsäureverbindung krystallisirt in Nadeln, welche sich leicht zersetzen (Hübner).

Nitroamidosalicylsäure, $C_6H_2(NO_2)NH_2(OH)CO_2H$, entsteht durch theilweise Reduction der Dinitrosalicylsäure; sie bildet schöne Krystalle, welche bei 220° schmelzen; ersetzt man das Amid durch Wasserstoff, so erhält man α-Nitrosalicylsäure[4]).

Diamidosalicylsäure, $C_6H_2(NH_2)(OH)CO_2H$, erhielt Saytzew durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf den Methyläther der Dinitrosalicylsäure[5]). Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich und krystallisirt in kleinen Nadeln. Mit Säuren bildet sie Salze, welche gut krystallisiren; Eisenchlorid färbt die Lösung braunroth, und dann entsteht ein schwarzer Niederschlag.

Sulfosalicylsäure, $C_6H_3(SO_3H)(OH)CO_2H$, erhielt Mendius durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Salicylsäure[6]); sie entsteht

[1]) Ann. Chem. Pharm. **130**, 243. [2]) Schmitt, Jahresber. 1864, 423. [3]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 2307. [4]) Babcock, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1345. [5]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 321. [6]) Ibid. **103**.

auch beim Erwärmen von Salicylsäure mit Schwefelsäure[1]) und krystallisirt in sehr löslichen, langen dünnen Nadeln, welche bei 120° schmelzen und von Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt werden. Ihre Salze krystallisiren gut; schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht keine Dioxybenzoësäure, sondern Salicylsäure und Phenol.

Salicylschwefelsäure, $C_6H_4(SO_4H)CO_2H$. Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Salicylsäure mit Kalilauge und Kaliumdisulfat; es krystallisirt in farblosen Spiessen, ist leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und wird durch verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, in Salicylsäure und Kaliumsulfat gespalten [2]).

Diazosalicylsäure, $C_6H_3(OH)\left\langle \begin{matrix} N{=}N \\ \quad | \\ CO.O \end{matrix} \right.$, entsteht beim Einleiten von Stickstofftrioxid in eine weingeistige Lösung von salzsaurer Amidosalicylsäure und krystallisirt in feinen Nadeln. Mit Säuren bildet sie gut krystallisirende Salze [3]); erwärmt man sie mit Jodwasserstoff, so entsteht Jodsalicylsäure.

Azobenzolsalicylsäure, $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure und krystallisirt in orangerothen Nadeln, welche nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich sind. Schwefelsäure verwandelt sie in eine Sulfonsäure, welche wahrscheinlich identisch mit der folgenden Verbindung ist [4]).

Salicylparazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)N_2.C_6H_3(OH)CO_2H$, bildet sich, wenn man Salicylsäure in eine Lösung von Paradiazobenzolsulfonsäure in Kalilauge einträgt. Sie krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche in heissem Wasser schwer löslich sind; die Lösung giebt mit Baryumchlorid einen gelben Niederschlag von $(C_{13}H_9N_2SO_6)_2Ba$, der sich beim Kochen in stark glänzende, unregelmässig sechsseitige Blättchen verwandelt [5]).

Metaoxybenzoësäure.

(374) Diese mit Salicylsäure isomere Verbindung erhielt Gerland durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine heisse Lösung der gewöhnlichen Amidobenzoësäure und nannte sie Oxybenzoësäure [6]), wie man sie auch noch jetzt kurzweg bezeichnet. Sie entsteht auch

[1]) Remsen, Ann. Chem. Pharm. **179**, 107. [2]) Baumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1914. [3]) Schmitt, Jahresber. Chem. 1864, 384; Schmidt und Mittenzwey, Journ. prakt. Chem. [2] **18**, 193; Goldberg, ibid. **19**, 362. [4]) Stebbins, Ber. deutsch chem. Ges. **13**, 716. [5]) Griess, ibid. **11**, 2196. [6]) Ann. Chem. Pharm. **86**, 143; **91**, 189; Fischer, ibid. **127**, 138.

beim Schmelzen von Sulfobenzoësäure [1]), Metachlorbenzoësäure [2]) oder Metachlorkresol [3]) mit Aetzkali.

Um sie darzustellen, schmilzt man zwei Theile Kaliumsulfobenzoat mit fünf Theilen Aetzkali und etwas Wasser, übersättigt die Schmelze mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Die Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers die Oxybenzoësäure in weissen, dicken Krusten, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Spuren von anhängender Benzoësäure entfernt man durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff (Barth).

Oxybenzoësäure krystallisirt in kleinen Prismen oder Nadeln, welche gewöhnlich warzenförmig gruppirt sind und bei 200° schmelzen. Sie löst sich bei 0° in 265 und bei 18° in 108·2 Theilen Wasser, schmeckt süss, wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und destillirt ohne Zersetzung. Von ihren Isomeren unterscheidet sie sich dadurch, dass Natriumamalgam sie in saurer Lösung zu Metoxybenzalkohol reducirt, und dass sie sich bei 300° schwärzt, ohne dass eine Spur Phenol entsteht, welches erst bei stärkerem Erhitzen spurenweise auftritt [4]).

Metaoxybenzoate. Die der Alkalimetalle sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar; sie sind sehr beständig und zersetzen sich erst bei einer hohen Temperatur unter Abgabe von sehr wenig Phenol, ohne Bildung einer isomeren Säure. Die basischen Salze vereinigen sich nicht mit Kohlendioxid bei erhöhter Temperatur (Kupferberg); schmilzt man die Säure mit überschüssigem Natron, so tritt erst über 300° Zersetzung ein, wobei etwas Phenol entsteht, der grössere Theil aber verbrannt wird [5]). Werden zwei Molecüle der Säure mit drei Molecülen Aetzbaryt auf 350° erhitzt, so bleibt sie unverändert; wendet man aber sieben Molecüle des letzteren an, so zerfällt sie glatt in Kohlendioxid und Phenol (Klepl).

Ammoniumoxybenzoat, $C_6H_4(OH)CO_2NH_4$, krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Calciumoxybenzoat, $(C_6H_4.OH.CO_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Baryumoxybenzoat, $(C_6H_4.OH.CO_2)_2Ba$, ist eine amorphe, gummiartige Masse; ein basisches Salz konnte nicht erhalten werden.

Kupferoxybenzoat, $(C_6H_4.OH.CO_2)_2Cu + H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in grünlichen Nadeln.

Thalliumoxybenzoat, $C_6H_4(OH)CO_2Tl$, erhält man durch Neutralisiren der heissen Säurelösung mit Thalliumcarbonat; es krystallisirt beim Erkalten in farblosen, glänzenden Prismen. Neutralisirt man eine Lösung des Hydroxids mit der Säure und fügt dann die gleiche Menge

[1]) Barth, Ann. Chem. Pharm. **148**, 30. [2]) Dembey, ibid. **148**, 222. [3]) Barth, ibid. **154**, 361. [4]) Klepl, Journ. prakt. Chem. [2] **25**, 464; **27**, 159. [5]) Barth und Schreder, Ber. deustch. chem. Ges. **12**, 1254.

Thalliumhydroxid hinzu, so krystallisirt beim Eindampfen das basische Salz, $C_6H_4(OTl)CO_2Tl$, in gelblichen Prismen, die alkalisch reagiren und leichter löslich als das normale Salz sind (Kupferberg).

Das Methylaminsalz zersetzt sich beim Erhitzen in Säure und Base; ebenso verhält sich das Anilinsalz, welches nebenbei etwas Oxybenzanilid liefert, während Tetraäthylammoniumoxybenzoat in Triäthylamin und Aethyloxybenzoat zerfällt.

Aethyloxybenzoat, $C_6H_4(OH)CO_2 . C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Lösung der Säure [1]), oder wenn man das normale Kaliumsalz mit Aethyljodid erhitzt [2]). Es krystallisirt aus Aether in Tafeln, schmilzt bei 72°, siedet bei 282° und gesteht beim Uebergiessen mit Natronlauge zu einem Krystallbrei von $C_6H_4(ONa)CO_2 . C_2H_5$, der in Wasser und Weingeist leicht löslich ist.

Methyloxybenzoësäure, $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$, erhält man durch Erhitzen von Oxybenzoësäure mit der berechneten Menge Aetzkali und Methyljodid und Zersetzung des gebildeten Esters mit einer Lösung von Kali in Holzgeist (Gräbe und Schultzen). Sie entsteht auch durch Oxydation von Metakresylmethyläther mit Kaliumpermanganat [3]) und durch Einwirkung von Kohlendioxid auf ein Gemisch von Metabromphenylmethyläther und Natrium [4]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 106° bis 107° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Aethyloxybenzoësäure, $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2H$, wurde von Heintz aus ihrem Aethylester erhalten; sie entsteht auch durch Zersetzung des Metadiazobenzoësäuresulfats mit Alkohol [5]) und krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 137° schmelzen, kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, aber leicht in Weingeist löslich sind und unzersetzt sublimiren.

Diäthyloxybenzoat, $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2 . C_2H_5$, bildet sich beim Erhitzen von Oxybenzoësäure mit zwei Molecülen Aetzkali und Aethyljodid und ist eine Flüssigkeit, welche bei 263° siedet.

Acetyloxybenzoësäure, $C_6H_4(OCO.CH_3)CO_2H$, erhielt Heintz durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure; sie bildet körnige Krystalle, welche bei 127° schmelzen; ihre Salze sind amorph.

(375) Phosphorpentachlorid wirkt auf Metaoxybenzoësäure ganz ähnlich wie auf Salicylsäure.

Metacarbonylphenylphosphorylchlorid, $C_6H_4(OPOCl_2)COCl$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter dem Drucke von 11 bis 12 mm bei 168° bis 170° siedet. Man erhält 57·5 Proc. der berechneten Ausbeute, und der Destillationsrückstand liefert beim Kochen mit Wasser oder Alkalien die Metaoxybenzoësäure wieder, welche nicht in das Chlorid überging.

[1]) Gräbe und Schultzen, Ann. Chem. Pharm. **142**, 351. [2]) Heintz, ibid. **153**, 337. [3]) Oppenheim u. Pfaff, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 887. [4]) Körner, Jahresber. Chem. 1867, 414. [5]) Griess, Zeitschr. Chem. 1866, 1.

Metacarboxylorthophosphorsäure, $C_6H_4(CO_2H)PO(OH)_2$, bildet sich, wenn man das Chlorid mit Wasser zusammenbringt, unter starker Erwärmung und ohne Rückbildung von Metaoxybenzoësäure; sie krystallisirt in feinen, weissen Schuppen, welche bei 200° bis 201° schmelzen, und von Wasser erst bei 150° bis 160° in Phosphorsäure und Metaoxybenzoësäure zerlegt werden.

Unterwirft man das Chlorid einer langsamen Destillation, so geht etwas unverändert über, neben Phosphoroxychlorid, ohne dass Metachlorbenzoylchlorid, $C_6H_4Cl(COCl)$, oder Metachlorbenzenyltrichlorid, $C_6H_4Cl(CCl_3)$, entstehen, und es bleibt ein schwarzer, syrupartiger Rückstand, welcher beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder Metoxybenzoësäure liefert und daher wohl die Verbindungen $[C_6H_4(COCl)O]_2POCl$ und $[C_6H_4(COCl)O]_3PO$ enthält.

Metabenzenyltrichlorphosphorylchlorid, $C_6H_4(OPOCl_2)CCl_3$, welches wie das entsprechende Salicylsäurederivat erhalten wird, siedet unter 11 mm Druck bei 178° und wird von Wasser in Metacarboxylphenylphosphorsäure verwandelt, während, wenn man es mit Phosphorpentachlorid auf 180° erhitzt, sich ein Theil in Metachlorbenzenyltrichlorid verwandelt [1]).

Oxybenzamid, $C_6H_4(OH)CO.NH_2$, entsteht durch Kochen von Diazobenzamidnitrat mit Wasser [2]), sowie durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethyloxybenzoat. Es krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Blättchen, welche bitter schmecken und bei 167° schmelzen.

Oxybenzanilid, $C_6H_4(OH)CO.NH(C_6H_5)$, erhält man ähnlich wie Salicylanilid; es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Nadeln, welche bei 154° bis 155° schmelzen und mit Alkalien Salze bilden, die gut krystallisiren. Von kochenden Alkalien wird es nicht angegriffen, sondern erst beim Schmelzen damit zersetzt (Kupferberg).

Oxybenzursäure, $C_6H_4(OH)CO.NH.CH_2.CO_2H$, findet sich im Harn des Hundes nach Genuss von Oxybenzoësäure und krystallisirt in Nadeln [3]).

Oxybenzonitril, $C_6H_4(OH)CN$, entsteht beim Kochen von Diazobenzonitrilsulfat mit Wasser [4]), und wenn man Oxybenzoësäure in einem Strome von Ammoniak erst auf 220° bis 230° und dann auf 300° bis 320° erhitzt, während ihre Isomeren dabei zum Theil in Phenol und Kohlendioxid zerfallen, aber kein Nitril geben [5]). Oxybenzonitril krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen und aus Weingeist in kleinen rhombischen Prismen, welche intensiv süss und beissend schmecken, bei 82° schmelzen und beim Erhitzen mit Salzsäure in Ammoniak und Oxybenzoësäure zerfallen.

[1]) Anschütz, Privatmittheilung. [2]) Griess, Zeitschr. Chem. 1866, 1. [3]) Baumann u. Heiter, Hoppe-Seyler's Zeitschrift 1, 260. [4]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 859. [5]) Smith, Journ. prakt. Chem. [2] 16, 218.

Substitutionsproducte der Metaoxybenzoësäure.

(376) Jodoxybenzoësäure, $C_6H_3J(OH)CO_2H$, erhielt Weselsky durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxid auf eine weingeistige Lösung der Oxybenzoësäure. Sie krystallisirt in Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Nitrooxybenzoësäuren, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2H$. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oxybenzoësäure erhielt Gerland eine Nitrooxybenzoësäure, welche gelbe, rhombische Krystalle bildet und widrig bitter schmeckt; dieselbe muss identisch mit einer der folgenden sein, da der Theorie nach Metaoxybenzoësäure nur vier Mononitroderivate liefern kann. Die drei ersten sind von Griess durch Kochen der entsprechenden Nitroamidobenzoësäuren mit Kalilauge erhalten worden [1].

α-Nitrooxybenzoësäure, $(CO_2H:OH:NO_2 = 1:3:6)$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in honiggelben, dicken Prismen oder in Nadeln, welche ein Molecül Wasser enthalten, das etwas über 100^0 entweicht. Sie schmilzt bei 169^0, schmeckt schwach sauer und wird von Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt. Das Baryumsalz, $C_7H_3NO_5Ba + 6H_2O$, bildet gelbrothe, in Wasser leicht lösliche Prismen.

β-Nitrooxybenzoësäure, 1:3:4, ist in heissem Wasser wenig löslich und krystallisirt in gelben, langen, vier- oder sechsseitigen Blättchen, die bei 230^0 schmelzen. Das Baryumsalz, $C_7H_3NO_5Ba + H_2O$, ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt in gelbrothen Blättchen.

γ-Nitrooxybenzoësäure (1:3:2) ist in Wasser schwerer löslich als die α-Säure, schmeckt intensiv süss und krystallisirt mit einem Molecül Wasser in länglichen, vierseitigen Blättchen oder grösseren Tafeln, welche bei 178^0 schmelzen und mit Eisenchlorid eine schwach rothbraune Färbung geben. Das Baryumsalz, $2C_7H_3NO_5Ba + 3H_2O$, bildet ziemlich leicht lösliche, rothbraune Blättchen und schmeckt ebenfalls sehr süss.

η-Nitrooxybenzoësäure (1:3:5) ist ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag, den Grube aus der entsprechenden Nitroamidobenzoësäure darstellte [2]. Ihre Salze krystallisiren schlecht.

Trinitrooxybenzoësäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)CO_2H$, entsteht beim Erwärmen von Diazoamidobenzoësäure mit gewöhnlicher starker Salpetersäure [3], sowie durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Metamidobenzoësäure [4]. Sie krystallisirt, am besten aus concentrirter Salpetersäure, in grossen, glasglänzenden, fast farblosen, rhombischen Prismen, welche sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1729. [2]) Ibid. **10**, 1704. [3]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **117**, 28. [4]) Beilstein u. Geitner, ibid. **139**, 11.

mit intensiv gelber Farbe lösen und thierische Faser wie Pikrinsäure färben. Beim Erhitzen schmilzt sie und explodirt dann.

Das Baryumsalz, $C_7HN_3O_9Ba + 3H_2O$, ist ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich und krystallisirt in hochgelben, dicken Nadeln, welche äusserst explosiv sind.

Durch Erhitzen von Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure entstehen drei Isomere des Alizarins, $C_{14}H_8O_4$ [1]. Kocht man das Rohproduct mit starker Salpetersäure, so entsteht, neben anderen Producten, eine Trinitrooxybenzoësäure, welche leicht löslich in Wasser ist und in Tafeln oder Prismen mit einem Molecül Wasser krystallisirt, das bei 100^0 entweicht. Sie schmilzt bei 105^0 und fängt an zu sublimiren; beim raschen Erhitzen verpufft sie. Das Baryumsalz, $C_7HN_3O_9Ba + 2H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 299^0 explodiren [2].

Thioxybenzoësäure, $C_6H_4(SH)CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Sulfobenzoylchlorid, $C_6H_4(SO_2Cl)COCl$. Sie ist ziemlich in Wasser, leichter in Weingeist löslich und sublimirt sehr leicht in zarten Blättchen, welche bei 146^0 bis 147^0 schmelzen.

Dithioxybenzoësäure, $S_2(C_6H_4.CO_2H)_2$, entsteht, wenn die vorhergehende Verbindung im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt wird, schneller auf Zusatz von Bromwasser zur wässerigen Lösung [3]. Griess erhielt sie durch Zersetzung von Diazobenzoësäureaurichlorid mit Schwefelwasserstoff [4]:

$$3\,ClN_2C_6H_4.CO_2H + 2\,H_2S = \begin{matrix} SC_6H_4.CO_2H \\ | \\ SC_6H_4.CO_2H \end{matrix} + C_6H_5.CO_2H + 3\,HCl + 3\,N_2.$$

Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, welche kaum in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind und bei 242^0 bis 244^0 schmelzen.

Sulfoxybenzoësäure, $C_6H_3(SO_3H)(OH)CO_2H$, erhält man durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Oxybenzoësäure; sie bildet zeisiggrüne, zerfliessliche Nadeln, welche bei 208^0 schmelzen, ist in Aether fast unlöslich und wird von Eisenchlorid weinroth gefärbt [5].

Isosulfoxybenzoësäure entsteht beim Auflösen von Diazobenzoësäuresulfat in warmer Schwefelsäure und krystallisirt in Blättchen, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Von starker Salpetersäure wird sie in Trinitrooxybenzoësäure und Schwefelsäure zerlegt [6].

[1]) Schunck u. Römer, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1167. [2]) Schardinger, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1490. [3]) Hübner und Upmann, Zeitschr. Chem. 1870, 294; Frerichs, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 793. [4]) Journ. prakt. Chem. [2] **1**, 102. [5]) Barth, Ann. Chem. Pharm. **148**, 38; Senhofer, ibid. **152**, 102. [6]) Griess, Jahresber. Chem. 1864, 351.

Disulfoxybenzoësäure, $C_6H_2(SO_3H)_2(OH)CO_2H$, scheint beim Erwärmen von Oxybenzonitril mit rauchender Schwefelsäure zu entstehen [1]; ihr Baryumsalz erhält man, wenn man das der folgenden Verbindung mit Barytwasser kocht [2].

Trisulfoxybenzoësäure, $C_6H(SO_3H)_3(OH)CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Oxybenzoësäure mit einem Gemische von rauchender Schwefelsäure und Phosphorpentoxid auf 250°. Die freie Säure ist ein honiggelber Syrup; sie färbt sich mit Eisenchlorid intensiv carminroth und wird beim Schmelzen mit Aetzkali vollständig verbrannt.

Oxybenzoëschwefelsäure, $C_6H_4(SO_4H)CO_2H$, findet sich im Harne des Menschen und Hundes nach Einnehmen von Oxybenzoësäure (Baumann und Heiter, §. 375). Ihr Kaliumsalz wird ähnlich wie das der Salicylschwefelsäure gewonnen; es bildet zerfliessliche Nadeln und zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder alkoholischem Kali in Oxybenzoësäure und Schwefelsäure [3].

Paraoxybenzoësäure.

(377) Diese Säure erhielt Fischer durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wässerige Lösung von Paramidobenzoësäure [4]) und Saytzew durch Erhitzen von Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure) mit Jodwasserstoff [5]. Sie entsteht auch, wenn man Paraverbindungen, wie Anissäure [6], Parakresol [7], Parasulfobenzoësäure [8] u. s. w. mit Aetzkali schmilzt; ebenso wird sie aus Harzen, wie Benzoë, Drachenblut, Aloë und Acaroïdharz gewonnen [9].

Synthetisch erhielt sie Kolbe, indem er Kalium in siedendes Phenol eintrug und zugleich Kohlendioxid einleitete, wobei sich nur Paroxybenzoësäure bildet, während, wenn man nicht höher als auf 130° bis 150° erhitzt, Salicylsäure entsteht.

Paraoxybenzoësäure erhält man auch durch Einwirkung von Kohlendioxid auf Kaliumphenat bei 170° bis 210° [10]; in kleiner Menge bildet sie sich so, neben Salicylsäure, aus Natriumphenat, namentlich bei niedriger Temperatur [11]. Dass normales Kaliumsalicylat bei 220° in Kohlendioxid, Phenol und basisches Kaliumparaoxybenzoat zerfällt, ist schon erwähnt worden. Man erhält Paraoxybenzoësäure ferner, neben Salicylsäure, wenn man Tetrachlormethan mit Phenol und alkoholischem Natron auf 100° erhitzt [12], wobei sie in grösserer Menge als die letztere entsteht [13].

1) Smith, Journ. prakt. Chem. [2] 16, 229. 2) Kretschy, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 858. 3) Baumann, ibid. 11, 1915. 4) Ann. Chem. Pharm. 127, 129. 5) Ibid. 127, 145. 6) Barth, Zeitschrift Chem. 1866, 650. 7) Barth, Ann. Chem. Pharm. 154, 359. 8) Remsen, ibid. 178, 281. 9) Barth und Hlasiwetz, ibid. 134, 274; 139, 78. 10) Kolbe, Journ. prakt. Chem. [2] 10, 100. 11) Ost, ibid. [2] 20, 208. 12) Reimer und Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1285. 13) Hasse, ibid. 2186.

In theoretischer Menge bildet sie sich, wenn man das Kaliumsalz der Parakresylschwefelsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt [1]). Auch Parakresol geht im thierischen Organismus in Paroxybenzoësäure über, während Metakresol im Harn als Metakresylschwefelsäure ausgeschieden wird, und Orthokresol sich zum Theil in Orthokresylschwefelsäure verwandelt, zum anderen Theil zu Hydrotoluchinon oxydirt wird [2]).

Um Paraoxybenzoësäure darzustellen, mischt man gleiche Molecüle Aetzkali und Phenol, erhitzt, zuletzt im Wasserstoffstrome auf 180° und leitet dann Kohlendioxid ein, bis die berechnete Menge Phenol abdestillirt ist, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Salzsäure. Die Paraoxybenzoësäure wird aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält sie so in kleinen, monoklinen Prismen und aus verdünntem Weingeist in grösseren Krystallen [3]). Sie enthält ein Molecül Wasser, welches bei 100° entweicht, löst sich bei 0° in 580 Theilen und bei 15° in 126 Theilen Wasser; in heissem Wasser, in Weingeist und Aether ist sie leicht löslich, aber nur wenig in Chloroform, wodurch man sie von Salicylsäure trennen kann. Auch in Schwefelkohlenstoff ist sie schwer löslich, was man zu ihrer Trennung von Benzoësäure benutzt.

Sie schmilzt bei 200° und zerfällt beim raschen Erhitzen zum Theil in Kohlendioxid und Phenol und zum Theil in andere Producte, die weiter unten beschrieben sind. Erhitzt man sie mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr, so spaltet sie sich glatt in Phenol und Kohlendioxid [4]). Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag. Phosphorpentachlorid verwandelt sie in Parachlorbenzoylchlorid.

Paraoxybenzoate. Das normale Natriumsalz zerfällt bei 240° bis 250° glatt in Kohlendioxid, Phenol und das basische Salz; erhitzt man es aber in einem Strome von Kohlendioxid auf 280° bis 295°, so entsteht Salicylsäure, während oberhalb 340° sich Oxyisophtalsäure und Oxytrimesinsäure bilden (Kupferberg). Beim Erhitzen der Säure mit acht bis zehn Theilen Natron dagegen zerfällt erst bei 355° ein Theil in Kohlendioxid und Phenol (Barth und Schreder). Die Salze des Methylamins und Anilins spalten sich bei höherer Temperatur in Base, Phenol und Kohlendioxid, während das des Tetrāthylammoniums bei der trockenen Destillation in Triäthylamin und Aethylparoxybenzoat zerfällt, welches letztere zum Theil weiter in Kohlendioxid und Phenetol zerlegt wird.

Natriumparaoxybenzoat, $C_6H_4(OH)CO_2Na + 5H_2O$, krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in durchsichtigen Tafeln, welche an der Luft verwittern.

1) Heymann u. Königs, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 704. 2) Baumann u. Preusse, ibid. 19, 706. 3) Hartmann, Journ. prakt. Chem. [2] 16, 35. 4) Klepl, ibid. [2] 25, 464.

Kaliumparaoxybenzoat, $C_6H_4(OH)CO_2K + 3H_2O$, ist dem vorigen Salz ähnlich, aber luftbeständig.

Ammoniumparaoxybenzoat, $C_6H_4(OH)CO_2NH_4 + H_2O$, krystallisirt in langen Prismen.

Calciumparaoxybenzoat, $(C_7H_5O_3)_2Ca + 4H_2O$, bildet feine, sternförmig vereinigte, sehr lösliche Nadeln.

Baryumparaoxybenzoat, $(C_7H_5O_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in flachen, glänzenden Nadeln, oder mit zwei Molecülen Wasser in spitzen Rhomboëdern; setzt man Barytwasser zu seiner Lösung, so fällt das basische Salz, $C_7H_4O_3Ba$, als sandiges Krystallpulver aus, welches in kaltem Wasser kaum löslich ist.

Bleiparaoxybenzoat, $(C_7H_5O_3)_2Pb + 2H_2O$, ist ein sehr charakteristisches Salz, welches man durch Neutralisation der kochenden Säurelösung mit Bleicarbonat erhält. Beim Erkalten scheidet es sich in dünnen, irisirenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen aus, welche beim Trocknen Silberglanz annehmen.

Kupferparaoxybenzoat, $(C_7H_5O_3)_2Cu + 6H_2O$, krystallisirt in bläulichgrünen, kleinen Nadeln, welche beim Kochen mit Wasser matt und unlöslich werden.

Silberparaoxybenzoat, $C_7H_5O_3Ag + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen.

Methylparaoxybenzoat, $C_6H_4(OH)CO_2.CH_3$, bildet sich beim Erhitzen gleicher Molecüle von Paroxybenzoësäure, Aetzkali und Methyljodid; es krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln, schmilzt bei 17° und siedet bei 283° [1]).

(378) Methylparaoxybenzoësäure oder Anissäure, $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$, erhielt Cahours 1839 durch Oxydation von Anisöl und zeigte zugleich, dass sie aus dem darin enthaltenen „Camphor" [Anethol oder Allylphenol, $C_6H_4(OH)C_3H_5$] entsteht [2]). Laurent stellte 1841 dann aus Esdragonöl (von *Artemisia Dracunculus*) die Dragonsäure (*acide draconique*) dar, welche nach Gerhardt identisch mit Anissäure ist, was Laurent bestätigte, welcher zugleich die richtige Formel feststellte [3]).

Um dieselbe Zeit unterwarf Persoz Anisöl, Fenchelöl und Sternanisöl (*huile de badiane*, von *Illicium anisatum*) der Oxydation und glaubte zwei Säuren erhalten zu haben, welche er Umbellsäure (*acide ombellique*) und Badiansäure (*acide badianique*) nannte [4]). Hempel zeigte aber, dass beide ebenfalls Anissäure sind [5]), was zu erwarten war, da diese Oele Anethol enthalten [6]).

Die Anissäure wurde zunächst als das Homologe der Salicylsäure angesehen; Kolbe aber betrachtete sie als Methoxylbenzoësäure, da sie sich nicht nur der Benzoësäure sehr ähnlich verhält, sondern auch, weil

[1]) Ladenburg und Fitz, Ann. Chem. Pharm. **141**, 247. [2]) Ibid. **41**, 66. [3]) Ibid. **44**, 313. [4]) Ibid. **44**, 311. [5]) Ibid. **59**, 104. [6]) Cahours, ibid. **35**, 312.

sie bei der Destillation mit Aetzbaryt in Kohlendioxid und Anisol oder Phenylmethyläther zerfällt [1]).

Es warf sich nun die Frage auf, ob sie ein Derivat der Salicylsäure oder der Oxybenzoësäure ist. Um dieses zu entscheiden, erhitzte Saytzew sie mit Jodwasserstoff und entdeckte so die Paraoxybenzoësäure.

Hiernach erschien es nicht unwahrscheinlich, dass die Anissäure eine dem Gaultheriaöl analoge Constitution habe. Gräbe zeigte, dass letzteres der Methylester der Salicylsäure ist, während Ladenburg fand, dass in der Anissäure das Methyl den Wasserstoff des Phenolhydroxyls ersetzt. Durch Erhitzen gleicher Molecüle von Kaliumparoxybenzoat und Aetzkali mit zwei Molecülen Methyljodid erhielt er den Methylester der Methylparaoxybenzoësäure oder Anissäure und stellte letztere daraus durch Verseifen mit Kali und Zersetzung des Productes mit Salzsäure dar [2]).

Anissäure erhält man auch durch Oxydation von Orthokresylmethyläther mit Chromsäurelösung [3]).

Um sie darzustellen, giesst man einen Theil Anisöl in eine auf 50° erwärmte Lösung von fünf Theilen Kaliumdichromat, zehn Theilen Schwefelsäure und 20 Theilen Wasser. Wenn die Reaction nach einigen Minuten zu Ende ist, lässt man erkalten, filtrirt die Anissäure ab und reinigt sie durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure (Ladenburg und Fitz).

Sie krystallisirt in langen monoklinen Prismen oder Nadeln, welche bei 184° schmelzen und sich bei 18° in 2500 Theilen Wasser lösen. In kochendem Wasser ist sie ziemlich und in Weingeist sehr leicht löslich. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff, concentrirter Salzsäure und beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in Paraoxybenzoësäure über.

Ihre Salze, welche gut krystallisiren, sind hauptsächlich von Engelhardt und von Borella untersucht worden [4]):

Dimethylparaoxybenzoat [5]), $C_6H_4(OCH_3)CO_2 . CH_3$, Schuppen	45–46°	255°
Aethylmethylparaoxybenzoat [6]), $C_6H_4(OCH_3)CO_2 . C_2H_5$, flüssig	—	250–255°
Aethylparaoxybenzoat [7]), $C_6H_4(OH)CO_2 . C_2H_5$, Krystalle	116°	297–298°
Aethylparaoxybenzoësäure [8]), $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2H$, Nadeln	195°	—
Diäthylparaoxybenzoat [9]), $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2 . C_2H_5$, flüssig	—	275°

[1]) Lehrb. d. organ. Chem. **2**, 135. [2]) Ann. Chem. Pharm. **141**, 241, [3]) Körner, Zeitschr. Chem. 1868, 326. [4]) Ann. Chem. Pharm. **108**, 240; Gaz. chim. ital. **15**, 304. [5]) Ladenburg u. Fitz, ibid. **141**, 252. [6]) Cahours, ibid. **56**, 310. [7]) Gräbe, ibid. **139**, 146; Hartmann, Journ. prakt. Chem. [2] **16**, 50. [8]) Ladenburg u. Fitz; Fuchs, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 624. [9]) Ladenburg u. Fitz.

Acetylparaoxybenzoësäure, $C_6H_4(OCO.CH_3)CO_2H$, entsteht beim Erwärmen von Paroxybenzoësäure mit Acetanhydrid. Sie ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Chloroform in grossen, silberglänzenden Blättern, welche bei 185° schmelzen (Klepl).

Phenylparaoxybenzoat, $C_6H_4(OH)CO_2.C_6H_5$, findet sich unter den Producten der trockenen Destillation der Säure. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Chloroform, aus welchem es in derben, rhombischen Tafeln krystallisirt, welche bei 176° schmelzen, sich leicht in Natronlauge lösen und damit schon in der Kälte in Phenol und Paroxybenzoësäure zerfallen (Klepl).

Phenylparaoxybenzoësäure, $C_6H_4(OC_6H_5)CO_2H$, erhält man, wenn man die folgende Verbindung mit alkoholischem Kali kocht oder mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt. Sie ist in Weingeist und Aether leicht löslich und krystallisirt aus Chloroform in sargähnlichen Prismen, welche bei 159·5° schmelzen. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlendioxid und Diphenyläther.

Diphenylparaoxybenzoat, $C_6H_4(OC_6H_5)CO_2.C_6H_5$, bildet sich, wenn man das unten beschriebene Paroxybenzid, am besten in einem Strome von Kohlendioxid, auf etwa 400° erhitzt. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in fettglänzenden Schüppchen, welche bei 73° bis 78° schmelzen, sich bei höherer Temperatur verflüchtigen und dabei nach Geranium riechen.

(379) Anhydride der Paraoxybenzoësäure. Wenn man Paraoxybenzoësäure der trockenen Destillation unterwirft, so zerfällt sie zur Hälfte in Kohlendioxid und Phenol, welche nebst Wasser und Phenylparoxybenzoat überdestilliren; die kochende Flüssigkeit fängt plötzlich an sich zu trüben; eine weissliche Flüssigkeit sammelt sich am Boden der Retorte an, die Menge nimmt zu, und bei 350° erstarrt der Rückstand zu einer weissen, blasigen, amorphen Masse[1]).

Paraoxybenzoylparoxybenzoësäure, $C_6H_4\Big<\begin{matrix}OCO.C_6H_4.OH.\\CO_2H.\end{matrix}$ Um diese Verbindung darzustellen, unterbricht man die Destillation, wenn die Paroxybenzoësäure etwa 15 Procent an Gewicht verloren hat und noch ehe die Trübung eingetreten ist. Den Rückstand reinigt man durch Auskochen mit Chloroform und Wasser, zieht dann die Verbindung mit verdünntem Weingeist aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren. Sie bildet mikroskopische kurze Nadeln, welche bei 261° schmelzen und in alkalischer Lösung rasch in Paraoxybenzoësäure übergehen. Als einbasische Säure bildet sie ein Baryumsalz, $(C_{14}H_9O_5)_2Ba$, das in langen, wasserhaltigen Bättchen krystallisirt, und beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Monacetylverbindung, $C_{14}H_9(C_2H_3O)O_5$, welche Blättchen bildet, die bei 216·5° schmelzen.

[1]) Klepl, Journ. prakt. Chem. [2] 25, 525; 28, 193.

Diparaoxybenzoylparoxybenzoësäure, $C_6H_4<^{OCO.C_6H_4O.CO.C_6H_4.OH}_{CO_2H}$, ist in dem bei der Darstellung der vorhergehenden Verbindung erhaltenen Rückstande und der oben erwähnten, blasigen, amorphen Masse enthalten, woraus man sie mit absolutem Alkohol auszieht. Sie ist ein weisses, kaum krystallinisches Pulver, welches schwer in Weingeist und Aether und nicht in Wasser und Chloroform löslich ist, bei 280° schmilzt, leicht in Alkalien löslich ist und allmälig in Paraoxybenzoësäure verwandelt wird, während kochendes Wasser es nicht verändert. Suspendirt man die Säure in wenig Wasser, und setzt gerade so viel Natronlauge zu, als zur Lösung erforderlich ist, so bildet sich nach einiger Zeit ein aus Nadeln bestehender Niederschlag von $C_{21}H_{13}O_7Na$. Durch Erhitzen der Säure mit Essigsäure entsteht die Acetylverbindung $C_{21}H_{13}(C_2H_3O)O_7$, welche in Nadeln krystallisirt, die bei 230° schmelzen.

Paraoxybenzid, $(C_7H_4O_2)n$, ist das Endproduct der Einwirkung von Wärme auf Paraoxybenzoësäure und bildet ein weisses, amorphes Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslich ist und beim Erhitzen über 350° verkohlt, ohne vorher zu schmelzen. Kochende concentrirte Kalilösung verwandelt es in Paraoxybenzoësäure, und beim Erwärmen von concentrirter Schwefelsäure wird es in Paroxybenzoësulfonsäure verwandelt, während man beim Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 300° Parachlorbenzenyltrichlorid erhält (§. 307).

Anissäureanhydrid, $[C_6H_4(OCH_3)CO]_2O$, ist durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumanisat erhalten worden. Es krystallisirt aus Aether in kleinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 99° schmelzen und sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen [1]).

Methylparaoxybenzoylchlorid oder Anisylchlorid, $C_6H_4(OCH_3)COCl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anissäure [2]) und bildet lange Nadeln, welche nicht unzersetzt flüchtig sind [3]).

Paracarbonylphenylphosphorylchlorid, $C_6H_4(OPOCl_2)COCl$, erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf entwässerte Paraoxybenzoësäure, wobei die Reaction lebhafter als bei Salicylsäure oder Metaoxybenzoësäure ist. Es siedet unter 13 bis 14 mm Druck bei 176° und ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche von Wasser in Paracarbonylorthophosphorsäure, $C_6H_4(CO_2H)PO(OH)_2$, verwandelt wird, die in feinen, weissen, bei 200° schmelzenden Blättchen krystallisirt und von Wasser erst bei 150° bis 160° in Paraoxybenzoësäure und Phosphorsäure zerlegt wird.

1) Pisani, Ann. Chem. Pharm. 102, 284. 2) Cahours, ibid. 70, 47.
3) Lossen, ibid. 175, 284.

Wenn man das Chlorid langsam unter dem gewöhnlichen Drucke destillirt, so geht es fast unverändert über, und nur ein kleiner Theil zerfällt in Phosphoroxychlorid und Parachlorbenzoylchlorid.

Sehr interessant ist sein Verhalten gegen ein zweites Molecül Phosphorpentachlorid, wobei nicht, analog seinen Isomeren, Parabenzenyltrichlorphosphorylchlorid entsteht, sondern eine Spaltung in Phosphoroxychlorid und Parachlorbenzoylchlorid stattfindet, und das letztere zum Theil in Parachlorbenzenyltrichlorid übergeht. Der Phenolsauerstoff in der Parastellung wird demnach leichter durch Chlor ersetzt, als wenn er die Ortho- oder Metastellung einnimmt[1]).

Paraoxybenzamid, $C_6H_4(OH)CO.NH_2 + H_2O$, erhält man durch Erhitzen des Aethylesters mit Ammoniak unter Druck. Es krystallisirt aus heissem Wasser in stark glänzenden, rhombischen Nadeln, welche bei 100° das Krystallwasser abgeben und dann bei 162° schmelzen.

Anisamid, $C_6H_4(OCH_3)CO.NH_2$, erhielt Cahours durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid; es krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 137° bis 138°, sublimirt in breiten Blättern und siedet bei 295° (Henry).

Paraoxybenzanilid, $C_6H_4(OH)CO.NH(C_6H_5)$, entsteht, indem man die Säure mit Anilin erhitzt und Phosphortrichlorid zusetzt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen, glänzenden Blättchen, welche bei 196° bis 197° schmelzen. Mit Kali und Natron bildet es leicht lösliche, schön krystallisirende Phenate (Kupferberg).

Anisanilid, $C_6H_4(OCH_3)CO.NH(C_6H_5)$, erhielt Lossen durch Destillation von Benzanishydroxamsäure (§. 382). Es ist in kaltem Weingeist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in rhombischen Blättchen, welche bei 168° bis 169° schmelzen.

Paraoxybenzursäure, $C_6H_4(OH)CO.NH.CH_2.CO_2H$, erscheint neben Paraoxybenzoëschwefelsäure im Harne des Hundes nach Einnehmen von Paroxybenzoësäure; sie krystallisirt in kurzen, in Wasser ziemlich löslichen Prismen (Baumann und Heiter).

Anisursäure, $C_6H_4(OCH_3)CO.NH.CH_2.CO_2H$, erhielt Cahours aus Silberamidacetat und Anisylchlorid[2]); dieselbe findet sich im Harne nach Genuss von Anissäure[3]) und bildet in heissem Wasser leicht lösliche, blätterige Krystalle.

Paraoxybenzonitril, $C_6H_4(OH)CN$, entsteht, wenn man Ammoniumparaoxybenzoat mit Phosphorpentoxid gemischt in einem Strome von Kohlendioxid destillirt (Hartmann), sowie durch Einwirkung von Ammoniak auf mit Bimsstein gemengtes und auf 250° erhitztes Paraoxybenzid (Klepl). Es krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen

[1]) Anschütz, Privatmittheilung. [2]) Ann. Chem. Pharm. **109**, 32.
[3]) Gräbe und Schultzen, ibid. **142**, 348.

Tafeln, welche erst süss, dann beissend schmecken und bei 113° schmelzen. Als Phenol bildet es Salze.

Anisonitril, $C_6H_4(OCH_3)CN$, erhielt Henry durch Destillation des Amids mit Phosphorpentachlorid. Es krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln und aus Aether in weissen, glänzenden, langen, schiefen Prismen, riecht durchdringend, eigenthümlich ranzig, schmilzt bei 56° bis 57° und siedet bei 253° bis 254° [1]).

Substitutionsproducte der Paraoxybenzoësäure.

(380) Chlorparaoxybenzoësäure, $C_6H_3Cl(OH)CO_2$ (3 : 4 : 1), entsteht beim Erwärmen von Paraoxybenzoësäure mit Antimonpentachlorid [2]), und wenn man Orthochlorphenol mit alkoholischem Kali auf 125° bis 136° erhitzt [3]). Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 169° bis 170° schmelzen und unzersetzt sublimiren. In concentrirter Lösung giebt sie mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag; Phosphorpentachlorid verwandelt sie in das Chlorid der α-Dichlorbenzoësäure (Lössner).

Dichlorparaoxybenzoësäure, $C_6H_2Cl_2(OH)CO_2H$, ist ebenfalls von Lössner dargestellt worden; sie krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 255° bis 256° schmelzen.

Dibromparaoxybenzoësäure, $C_6H_2Br_2(OH)CO_2H$ (3 : 5 : 4 : 1), ist aus Dibromanissäure erhalten worden. Sie ist kaum in Wasser löslich und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 266° bis 268° unter Zersetzung schmelzen, aber schon bei niedriger Temperatur sublimiren.

Eine Monobromparaoxybenzoësäure ist nicht bekannt; setzt man Bromwasser zu einer Lösung von Paraoxybenzoësäure, so entsteht ein Niederschlag von Tribromphenol (Barth und Hlasiwetz).

Jodparaoxybenzoësäure, $2\,C_6H_3J(OH)CO_2H + H_2O$, entsteht beim Kochen von Paraoxybenzoësäure mit Wasser, Jod und Jodsäure; sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden und dann bei 192° schmelzen [4]).

Dijodparaoxybenzoësäure, $C_6H_2J_2(OH)CO_2H$, bildet sich neben der vorigen Verbindung und krystallisirt in kleinen Nadeln, welche kaum in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind.

Nitroparaoxybenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2H$ (3 : 4 : 1), erhielt Griess durch Kochen von δ-Nitroamidobenzoësäure mit Kalilauge [5]). Sie entsteht auch in kleiner Menge, neben β-Nitrosalicylsäure,

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 666. [2]) Lössner, Journ. prakt. Chem. [2] 13, 432. [3]) Hasse, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2192. [4]) Pelzer, Ann. Chem. Pharm. 146, 288. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 856.

beim Erhitzen von Orthonitrophenol mit einer alkoholischen Kalilösung und Tetrachlormethan (Hasse) und krystallisirt aus kochendem Wasser in gelblichen Nadeln, welche bei 185° schmelzen. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Basisches Nitroparaoxybenzoat, $C_7H_3NO_5Ba + H_2O$, erhält man auf Zusatz von Baryumchlorid zur heissen, ammoniakalischen Lösung der Säure in gelbrothen, prächtig glänzenden Blättchen.

Dinitroparaoxybenzoësäure, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2H$ (3:5:1:4), entsteht, wenn man salpetrige Säure in eine kochende Lösung von Dinitroparamidobenzoësäure leitet oder sie mit Kalilauge kocht. Sie ist wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in grossen, dünnen, hellgelben bis bronzefarbigen, rhombischen Tafeln, welche bei 235° bis 237° schmelzen [1]).

Ihre gelben oder orangerothen Salze krystallisiren gut.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Paraoxybenzoësäure erhielt Barth eine Mono- und Dinitrobenzoësäure, welche verschieden von den vorhergehenden zu sein scheinen.

Amidoparaoxybenzoësäure, $C_6H_3(NH_2)(OH)CO_2H$, stellte Barth durch Reduction seiner Nitroparaoxybenzoësäure dar; sie krystallisirt in Nadeln und bildet ein in Nadeln krystallisirendes Sulfat, welches mit concentrirter Salpetersäure eine dunkel kirschrothe Färbung giebt

Sulfoparaoxybenzoësäure, $C_6H_3(SO_3H)(OH)CO_2H$, erhielt Kölle durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Paraoxybenzoësäure [2]). Sie entsteht auch, wenn man letztere oder Paraoxybenzid mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt (Klepl) und bildet zerfliessliche Nadeln, welche unlöslich in Aether sind. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid blutroth gefärbt; beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie Protocatechusäure.

Saures Kaliumsulfoparaoxybenzoat, $C_7H_5SO_6K + H_2O$, ist ein sehr charakteristisches Salz, da es in Wasser noch schwerer löslich ist als Weinstein. Aus heisser Lösung krystallisirt es in quadratischen Tafeln oder Prismen und bei grosser Verdünnung in rechteckigen, quer gestreiften Blättchen (Klepl).

Paraoxybenzoëschwefelsäure, $C_6H_4(SO_4H)CO_2H$, findet sich als Alkalisalz im Hundeharn nach Genuss von Paroxybenzoësäure. Das Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_4K)CO_2K$, welches man durch Erwärmen einer alkalischen Lösung von Paraoxybenzoësäure mit Kaliumdisulfat erhält, krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Tafeln, welche sich erst bei 250° unter Bildung von Kaliumsulfat und Anhydriden der Paraoxybenzoësäure zersetzen [3]).

[1]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. **163**, 36. [2]) Ibid. **164**, 150. [3]) Baumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1916.

Substitutionsproducte der Anissäure.

(381) Chloranissäure, $C_6H_3Cl(OCH_3)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzene Anissäure und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Nadeln oder rhombischen Prismen, welche bei 176° schmelzen und sich ohne Zersetzung verflüchtigen [1]).

Dichloranissäure, $C_6H_2Cl_2(OCH_3)CO_2H$, bildet sich, neben Chloranil, wenn man Anissäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhitzt; sie krystallisirt aus Weingeist in grossen Nadeln, welche bei 196° schmelzen [2]).

Bromanissäure, $C_6H_3Br(OCH_3)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Anissäure (Cahours), am besten unter heissem Wasser [3]). Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 213° bis 214° schmelzen und in Blättchen sublimiren.

Dibromanissäure, $C_6H_2Br_2(OCH_3)CO_2H$, erhielt Reinecke durch Erhitzen von Anissäure mit Brom und Wasser auf 120°; sie krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 207° schmelzen. Beim weiteren Erhitzen mit Brom geht sie in Tribromanisol und Tetrabromchinon über, während, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure erwärmt, sich das schon von Körner erhaltene Dibromnitroanisol, $C_6H_2Br_2(NO_2)OH$ (3 : 5 : 4 : 1), bildet, woraus sich ihre Constitution ergiebt [4]). Unterwirft man ihr Natriumsalz mit Kalk gemischt der Destillation, so bildet sich ihr Methylester, der aus Weingeist in glänzenden, bei 91·5° bis 92° schmelzenden Nadeln krystallisirt, neben dem Dinatriumsalz der Dibromparaoxybenzoësäure [5]):

$$2\,C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}CO_2Na\\OCH_3\end{matrix}\right. = C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}CO_2OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right. + C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}CO_2Na\\ONa\end{matrix}\right. .$$

Letztere Säure entsteht auch, wenn man Dibromanissäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt [6]).

Jodanissäure, $C_6H_3J(OCH_3)CO_2H$, stellte Griess aus Diazoamidoanissäure dar [7]), und Peltzer erhielt sie durch Erhitzen von Anissäure mit Jod und Jodsäure auf 145° bis 150° [8]). Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 234·5° schmelzen und in Blättchen sublimiren.

Nitroanissäure, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)CO_2H$, erhielt Cahours durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anissäure und Anisöl [9]). Um sie darzustellen, tropft man Anisöl in die zehnfache Menge erwärmter

1) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 56, 312. 2) Reinecke, Zeitschr. Chem. 1866, 366. 3) Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1013. 4) Balbiano, Gaz. chim. ital. 14, 9. 5) Ibid. 13, 65. 6) Alessi, ibid. 15, 242. 7) Ann. Chem. Pharm. 117, 54. 8) Ibid. 146, 302. 9) Cahours, ibid. 41, 71.

Salpetersäure vom specif. Gewichte 1·4 und erhitzt dann kurze Zeit zum Sieden, worauf man mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedene Säure wäscht, in Ammoniak löst, wobei ein Oel zurückbleibt, und die Lösung mit Salzsäure fällt [1]). Nitroanissäure ist in Wasser wenig löslich und krystallisirt aus Weingeist in derben Prismen, welche bei 189° schmelzen. Erhitzt man sie mit Wasser auf 220°, so zerfällt sie in Orthonitrophenol, Methylalkohol und Kohlendioxid [2]), während beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 140° bis 170° sie in δ-Nitroamidobenzoësäure übergeht [3]).

Ihre Salze sind von Engelhardt untersucht worden [4]).

Dinitroanissäure, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)CO_2H$, stellten Salkowski und Rudolph dar, indem sie reine Anissäure in Antheilen von je 40 g in ein kalt gehaltenes Gemisch von 140 g concentrirter Salpetersäure und 160 g Schwefelsäure eintrugen, wobei trotz der Kühlung sich Kohlendioxid entwickelte und Di- und Trinitroanisol entstanden. Beim Stehen der sauren Lösung scheidet sich der grössere Theil der Dinitroanissäure aus, welche man durch Lösen in verdünnter, kalter Sodalösung, Wiederfällen und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist reinigt. Sie bildet gelbliche Nadeln, welche bei 181° bis 182° schmelzen und beim Kochen mit Natronlauge in Methylalkohol und Dinitroparoxybenzoësäure zerfallen, während sie mit starkem Ammoniak gekocht, sofort in Chrysanissäure übergehen (§. 341).

Amidoanissäure, $C_6H_3(NH_2)(OCH_3)CO_2H$, bildet sich durch Reduction der Nitroanissäure mit alkoholischem Ammoniumsulfid [5]).

Sie ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in langen, dünnen, vierseitigen Prismen, welche bei 180° schmelzen und beim Erhitzen mit Baryt in Kohlendioxid und Anisidin zerfallen (§. 149).

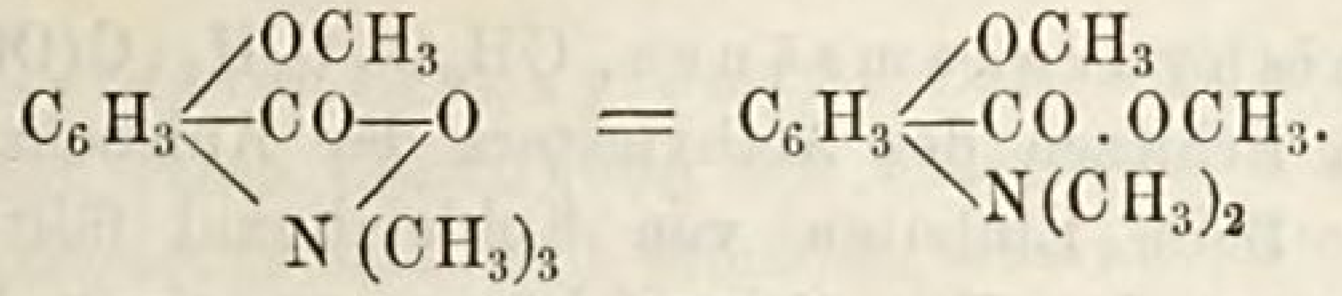
Methylamidoanisat, $C_6H_3(NH_2)(OCH_3)CO_2 . CH_3$, wurde von Cahours durch Reduction des Methylesters der Nitroanissäure dargestellt; es krystallisirt in Prismen, welche leicht in Weingeist löslich sind.

Methylamidoanissäure, $C_6H_3(NH . CH_3)(OCH_3)CO_2H$, erhielt Griess durch Erhitzen von Kaliumamidoanisat mit Methyljodid. Sie ist schwer in heissem Wasser und kaltem Weingeist, leichter in heissem löslich und schmilzt oberhalb 200° [6]).

Trimethylamidoanissäure oder Trimethylanisbetaïn, $C_{11}H_{15}NO_3 + 5 H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid und

[1]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 163, 6. [2]) Salkowski und Rudolph, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1254. [3]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 173, 35. [4]) Zinin, ibid. 92, 327; Cahours, ibid. 109, 21. [5]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. 92, 327; Cahours, ibid. 109, 21. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 1042.

Kalilauge auf Anissäure und krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten, glasglänzenden Prismen, welche bitter schmecken und neutral reagiren. Bei der Destillation geht sie vollständig in den metameren Methylester der Dimethylamidoanissäure über:



Derselbe ist eine gelbliche, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 288° siedet [1]).

Anisenyloximverbindungen.

(382) Dieselben, welche den Benzenyloximverbindungen (§. 312) entsprechen, werden in ganz ähnlicher Weise erhalten, indem man Anisylchlorid nach und nach in eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin einträgt und dabei die Lösung durch Zusatz von Soda stets schwach alkalisch erhält. Man erhält so ein Gemisch von Anishydroxamsäure, Dianishydroxamsäure und Anissäure. Kochendes Wasser zieht einen Theil der letzteren, nebst aller Anishydroxamsäure aus, welche man leicht trennen kann, indem letztere ein unlösliches, die Anissäure aber ein lösliches Baryumsalz bildet. Man kann auch das trockene Gemisch der zwei Säuren mit warmem, absolutem Aether ausziehen, in welchem sich die Anishydroxamsäure fast nicht löst. Die Dianishydroxamsäure trennt man von Anissäure mit kalter Sodalösung, welche die letztere vollständig nebst etwas der ersteren aufnimmt. Man filtrirt rasch ab, da die Dianishydroxamsäure durch Soda leicht zersetzt wird, fügt Salzsäure zum Filtrat, bis es nur noch schwach alkalisch ist, und leitet Kohlendioxid ein, wodurch die in Lösung gegangene Dianishydroxamsäure gefällt wird [2]).

Anishydroxamsäure, $CH_3O.C_6H_4.C(OH)NOH$, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist, aber kaum in Aether löslich und krystallisirt in Blättchen, welche bei 156° bis 157° schmelzen. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid tief violett gefärbt. Das saure Kaliumsalz, $C_8H_8KNO_3 + C_8H_9NO_3$, bildet lange, flache, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. In einer Lösung von Bleiacetat erzeugt es einen dichten, weissen Niederschlag von $C_2H_3O_2PbC_8H_8NO_3$ [3]).

Aethylanishydroxamat, $CH_3O.C_6H_4.C(OH)NOC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Anisylchlorid auf Aethylhydroxylamin; es ist nicht in Wasser, leicht in Weingeist, schwerer in Aether löslich, aus

[1]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 587. [2]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. 175, 284. [3]) Hodges, ibid. 182, 218.

welchem es in schönen Tafeln krystallisirt, welche bei 84⁰ schmelzen und schwach saure Eigenschaften haben. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure, so wird es in Anissäure und Aethylhydroxylamin gespalten [1]).

Aethylanishydroxamsäure, $CH_3O.C_6H_4.C(OC_2H_5)NOH$, erhält man durch Erhitzen des Aethylesters der Anisbenzhydroxamsäure mit Kalilauge. Beim Einleiten von Kohlendioxid fällt sie als ölige Flüssigkeit aus, welche über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die schon bei 32⁰ schmilzt. Sie ist leicht in Weingeist und Aether löslich und zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Aethylanisat und Hydroxylamin [2]).

Dianishydroxamsäure, $CH_3O.C_6H_4.C(NO.CO.C_6H_4.OCH_3)OH$, ist kaum in Wasser und Aether, schwer in Weingeist löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 142⁰ bis 143⁰ schmelzen. Durch Barytwasser wird sie in Anissäure und Anishydroxamsäure gespalten.

Benzanishydroxamsäure, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_4.OCH_3)OH$, entsteht beim Erhitzen von Benzhydroxamsäure mit Anisylchlorid auf 100⁰. Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder Prismen, welche bei 131⁰ bis 132⁰ schmelzen. Erwärmt man sie mit Barytwasser, so zerfällt sie in Anissäure und Benzhydroxamsäure, und kocht man sie mit Wasser, so wird sie in Kohlendioxid, Anissäure und Diphenylharnstoff gespalten. Beim Erhitzen für sich liefert sie Kohlendioxid, Phenylisocyanat, Anissäure und Anisanilid, $C_6H_5.NH(CO.C_6H_4.OCH_3)$.

α-Aethylbenzanishydroxamat oder Benzanisäthylhydroxylamin, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_4.OCH_3)OC_2H_5$, erhält man durch Einwirkung von Aethyljodid auf Silberbenzanishydroxamat. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Benzol in dicken, monoklinen Tafeln, welche bei 74⁰ schmelzen (Pieper). Durch Kalilauge wird es in Anissäure und α-Aethylbenzhydroxamsäure, und durch Salzsäure in Anissäure, Aethylbenzoat und Hydroxylamin gespalten.

β-Aethylbenzanishydroxamat entsteht durch Einwirkung von Anisylchlorid auf α- oder β-Aethylbenzhydroxamsäure und scheidet sich aus Aether in monoklinen Krystallen ab, welche bei 89⁰ schmelzen. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge zerfällt es in Anissäure und β-Aethylbenzhydroxamsäure, und beim Erhitzen für sich spaltet es sich in Benzonitril, Anissäure und Aldehyd.

Anisbenzhydroxamsäure, $CH_3O.C_6H_4C(NO.CO.C_6H_5)OH$, bildet sich aus Anishydroxamsäure und Benzoylchlorid; sie krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 147⁰ bis 148⁰ schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid, Benzoësäure, Anisolisocyanat, $CON.C_6H_4.OCH_3$, und Benzoylanisidin, $NH(CO.C_6H_5)C_6H_4.OCH_3$, zerfallen.

1) Pieper, Ann. Chem. Pharm. 217, 16. 2) Eisler, ibid. 175, 338.

Aethylanisbenzhydroxamat oder Anisbenzäthylhydroxylamin, $CH_3O.C_6H_4C(NO.CO.C_6H_5)OC_3H_5$, krystallisirt in asymmetrischen, vierseitigen, abgestumpften Pyramiden, schmilzt bei 79⁰ und wird durch Aetzkali in Benzoësäure und Aethylanishydroxamsäure gespalten.

Benzäthylanishydroxylamin, $C_6H_5C(NOC_2H_5)O.CO.C_6H_4.OCH_3$, entsteht durch Einwirkung von Anisylchlorid auf das Silbersalz des Aethylbenzhydroxamats und scheidet sich aus Aether in triklinen Krystallen ab, welche bei 64^0 schmelzen. Höchst concentrirte Kalilauge zerlegt es beim Erhitzen in Anissäure und Aethylbenzhydroxamat.

Anisäthylbenzhydroxylamin, $CH_3O.C_6H_4.C(NOC_2H_5)OCO.C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung von Aethylanishydroxamat in Kalilauge und bildet monokline Krystalle, die bei 93^0 bis 94^0 schmelzen. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird es in Benzoësäure und Aethylanishydroxamat gespalten [1].

(383) Hydroxylaminderivate mit drei Säureradicalen wurden durch Einwirkung von Benzylchlorid oder Anisylchlorid auf die Silbersalze der Dihydroxamsäuren erhalten. Dieselben sind in Wasser und Soda nicht und in kaltem Weingeist sehr schwer löslich. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird stets das zuletzt eingetretene Radical wieder ausgeschieden [2].

Dibenzanishydroxylamin, $C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}NO.CO.C_6H_5\\O.CO.C_6H_4.OCH_3\end{matrix}\right.$.

		Schmelzpunkt
α)	Lange, monokline Nadeln oder Prismen	110 bis 110·5⁰
β)	Kleine Krystalle	109 „ 110

Benzanisbenzhydroxylamin, $C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}NO.CO.C_6H_4.OCH_3\\O.CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$.

α)	Kurze, trikline Prismen	113 bis 114⁰
β)	Lange, rhombische Prismen	124 „ 125
γ)	Monokline Tafeln; verändern sich beim Schmelzen	—

Anisdibenzhydroxylamin, $CH_3O.C_6H_4C\left\langle\begin{matrix}NO.CO.C_6H_5\\OCO.C_6H_5\end{matrix}\right.$.

α)	Monokline Tafeln, sehr glänzend	137 bis 137·5⁰
β)	Sehr kleine Krystalle, meist undurchsichtig . .	109·5 „ 110·5

[1]) Pieper, Ann. Chem. Pharm. 217, 1. [2]) Lossen, ibid. 186, 1.

Anisbenzanishydroxylamin, $CH_3O.C_6H_4.C\begin{cases}NO.CO.C_6H_5\\OCO.C_6H_4.OCH_3\end{cases}$.

	Schmelzpunkt
α) Sehr kleine monokline Tafeln	152 bis 153°
β) Monokline Tafeln	148 „ 149

Dianisbenzhydroxylamin, $CH_3O.C_6H_4.C\begin{cases}NO.CO.C_6H_4.OCH_3\\OCO.C_6H_5\end{cases}$.

Flächenreiche, grosse monokline Krystalle . . . 147·5°

Benzdianishydroxylamin, $C_6H_5.C\begin{cases}NO.CO.C_6H_4.OCH_3\\O.CO.C_6H_4.OCH_3\end{cases}$.

α) Kurze, trikline Säulen	137·5 bis 138·5°
β) Trikline Tafeln	137·5 „ 138

Lossen sagt über diese Verbindungen: „Die im Vorstehenden beschriebenen zwölf Verbindungen liefern einen deutlichen Beweis für die schon hinreichend hervorgehobene Thatsache, dass man zweierlei Art von Isomerie zu unterscheiden hat. Drei verschiedene Darstellungen haben sieben isomere Verbindungen gegeben, indem bei einer Darstellung drei, bei den beiden anderen je zwei Isomere erhalten wurden; drei weitere, verschiedene Darstellungen haben fünf Isomere geliefert, von welchen je zwei bei derselben Darstellung entstehen. Isomere entstehen demnach, sowohl bei verschiedener, als auch bei einer und derselben Darstellungsweise. Der Unterschied zwischen den bei derselben Darstellung entstehenden Isomeren ist aber ein anderer, als der zwischen den bei verschiedenen Darstellungen entstehenden [1]."

Erstere geben nämlich bei Zersetzung mit Salzsäure oder Kali stets dieselben Spaltungsproducte. So erhält man aus den Anisbenzanishydroxylaminen durch Kalilauge Benzoësäure und Dianishydroxamsäure; dieselben werden auch aus Dianisbenzhydroxylamin erhalten; zugleich entstehen aber auch Anisbenzhydroxamsäure und Anissäure, während die Benzdianishydroxylamine in Benzanishydroxamsäure und Anissäure gespalten werden.

Bei Zersetzung der Dibenzanishydroxylamine mit Aetzkali entsteht Benzanishydroxamsäure, und nicht, wie man erwarten sollte, eine damit metamere Verbindung:

$$C_6H_5.C\begin{cases}NO.CO.C_6H_5\\O.CO.C_7H_7O\end{cases} + 2KOH =$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}NOK\\O.CO.C_7H_7O\end{cases} + KO.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

[1] Loc. cit. und Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1189.

Lossen nimmt an, dass die Zersetzung zunächst in dieser Weise verläuft; aber die so entstandene Verbindung sich umsetzt in:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NO.CO.C_7H_7O \\ \diagdown OK\end{matrix}.$$

„Ein ähnlicher Austausch von Metall gegen Säureradical wird ja öfters beobachtet.“

Dioxybenzyl- und Dioxybenzoylverbindungen.

(384) Protocatechualdehyd oder α-Orthodioxybenzaldehyd, $C_6H_3(OH)_2CHO.(COH : OH : OH = 1:3:4)$, wurde zuerst aus Piperonal (§. 385) und aus Vanillin oder seinem Methyläther erhalten. Tiemann und Reimer fanden, dass er auch durch Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Pyrocatechin entsteht[1]). Um ihn so darzustellen, erhitzt man eine Lösung von zehn Gewichtstheilen des letzteren in 600 Theilen Natronlauge von 16 Proc. mit 100 Theilen Chloroform fünf bis sechs Stunden am Rückflusskühler, säuert mit Salzsäure an, lässt erkalten, filtrirt von einem schwarzen Harz ab und schüttelt mit Aether aus. Der ätherischen Lösung entzieht man den Aldehyd mit einer Lösung von saurem Natriumsulfit, setzt ihn durch verdünnte Schwefelsäure frei, nimmt wieder mit Aether auf und reinigt die nach dem Verdunsten zurückbleibende Verbindung durch Umkrystallisiren aus siedendem Toluol[2]).

Er ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, sehr wenig in kaltem, etwas leichter in siedendem Toluol und krystallisirt aus Wasser in flachen, glänzenden Nadeln, welche bei 150° schmelzen. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt und nimmt dann auf Zusatz von Soda erst eine violette und dann rothe Farbe an. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung scheidet Protocatechualdehyd das Metall als Spiegel ab.

Vanillin, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$ $(CHO : OCH_3 : OH = 1:3:4)$. Der krystallinische Ueberzug der Vanille (*givre de vanille*) wurde von Buchholz für Benzoësäure, von anderen Chemikern für Zimmtsäure gehalten, obgleich Bley schon vorher die Eigenthümlichkeit der Substanz erkannt hatte. Gobley, welcher sie zuerst für Cumarin ansah, fand sie später, wie auch Vée, davon verschieden und nannte sie Vanillin[3]), während Stokkebye, der bei der Analyse andere Resultate als Gobley erhalten hatte, sie als Vanillasäure bezeichnete[4]).

Die richtige Formel für Vanillin wurde von Carles ermittelt, der seine Eigenschaften und einige seiner Derivate näher untersuchte[5]), ohne

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1269. [2]) Tiemann und Koppe, ibid. 14, 2015. [3]) Jahresber. Chem. 1858, 534. [4]) Ibid. 1864, 512. [5]) Bull. soc. chim. 17, 2.

dass es ihm gelungen wäre, seine Beziehungen zu bekannten Verbindungen festzustellen, was für Tiemann und Haarmann vorbehalten blieb, welche es aus Coniferin, $C_{16}H_{12}O_8$, künstlich darstellten. Diese Verbindung kommt im Cambialsaft der Nadelhölzer vor und wird durch Emulsin in Gegenwart von Wasser in Traubenzucker und die Verbindung $C_{10}H_{12}O_3$ gespalten, welche geruchlose Krystalle bildet, die aber nach einiger Zeit einen schwachen, aber charakteristischen Vanillegeruch annehmen, weshalb Tiemann und Haarmann sie mit Chromsäurelösung oxydirten und so Vanillin erhielten. Beim Schmelzen mit Aetzkali wurde dasselbe in Protocatechusäure verwandelt und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Methylchlorid und Protocatechualdehyd gespalten, woraus sich ergab, dass es der Methyläther des letzteren ist [1]).

Reimer und Tiemann erhielten es dann durch Erhitzen von Guajacol (§. 82) mit Natronlauge und Chloroform [2]), wobei, wie letzterer und Koppe fanden, sich zugleich der isomere Metamethoxylsalicylaldehyd bildet [3]).

Das oben erwähnte Spaltungsproduct des Coniferins ist Coniferylalkohol, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH{=}CH.CH_2.OH$; die Oxydation desselben zu Vanillin ist leicht verständlich, wie auch, dass er so aus dem im Gewürznelkenöl enthaltenen Eugenol, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH{=}CH.CH_3$, gewonnen wird.

Vanille enthält 1·5 bis 2·5 Proc. Vanillin und etwas Vanillinsäure, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CO_2H$, aber keine andere aromatische Verbindungen [4]). Es kommt auch in Siambenzoë [5]), in *Asa foetida* [6]) und in sehr kleiner Menge manchmal im Rübenrohrzucker [7]) vor, indem die Zuckerrübe Coniferin enthält, welches auch neben etwas Vanillin im Spargel aufgefunden wurde [8]).

Am besten gewinnt man es aus Coniferin. Die im Frühjahr oder Anfang des Sommers gefällten Stämme von *Abies excelsa*, *A. pectinata*, *Pinus Strobus*, *P. Cembra*, *Larix europaea* und anderen Nadelhölzern werden in Stücke gesägt und von der Rinde befreit. Durch Abschaben mit einem scharfen Instrumente sammelt man den Cambialsaft, befreit ihn durch Aufkochen vom Eiweiss und dampft auf etwa ein Fünftel ein. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden durch Pressen von der Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Man lässt dann die wässerige Lösung in ein erwärmtes Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure einfliessen und erhitzt mehrere Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten filtrirt man, um geringe Mengen harziger Körper zu entfernen, und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Nach dem Verdunsten derselben bleibt ein gelbes Oel zurück, welches nach einigen Tagen zu Kry-

1) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 608. 2) Ibid. **9**, 424. 3) Ibid. **14**, 2023.
4) Tiemann und Haarmann, ibid. **8**, 1118; **9**, 1287. 5) Jannasch und Rump, ibid. **11**, 1635. 6) E. Schmidt, ibid. **19**, Ref. 705. 7) Scheibler, ibid. **13**, 335; Lippmann, ibid. **13**, 662. 8) Lippmann, ibid. **16**, 44; **18**, 3335.

stallen erstarrt, die man aus heissem Wasser, unter Zusatz von wenig Thierkohle, umkrystallisirt [1]).

Vanillin lässt sich auch leicht gewinnen, indem man in Paranitromethylmetoxybenzaldehyd (§. 362) das Nitroxyl durch Hydroxyl ersetzt, sowie durch Oxydation von Ferulasäure, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH_2.CO_2H$, welchem an leicht im Grossen darstellen kann [2]), und von Olivil, $C_{14}H_{18}O_5$ [3]), des krystallinischen Bestandtheiles des Leccagummis oder Harzes des wilden Olivenbaumes, das in Italien als Räuchermittel benutzt wird [4]). Weiteres über Olivil wird später bei Eugenol, $C_6H_3(OH)(OCH_3)C_3H_5$, erwähnt werden.

Vanillin bildet schöne weisse, meistens sternförmig vereinigte Nadeln, welche den Geruch und Geschmack der Vanille im hohen Grade besitzen und bei 80° bis 81° schmelzen. Es sublimirt leicht, siedet im Kohlendioxidstrome unzersetzt bei 285°, löst sich bei 14° in 90 bis 100 und bei 75° bis 80° in 20 Theilen Wasser. In kaltem Ligroïn ist es kaum, in heissem leicht löslich; seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Erhitzt man seine mit Eisenchlorid versetzte Lösung, so scheiden sich schöne, weisse Nadeln von Dihydrodivanillin aus. Dasselbe, welches später bei den Verbindungen mit zwei aromatischen Kernen näher beschrieben wird, hat folgende Constitution [5]):

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OH)(OCH_3)CHO \\ | \\ C_6H_2(OH)(OCH_3)CHO \end{array}$$

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf seine Lösung in verdünntem Weingeist, wird Vanillin zu Vanillylalkohol, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH_2.OH$, reducirt, welcher in Prismen krystallisirt, die bei 115° schmelzen [6]).

Vanillin reagirt sauer und bildet Salze, welche von Carles, sowie von Tiemann und Haarmann untersucht worden sind; ersterer hat auch Brom- und Jodsubstitutionsproducte dargestellt.

(385) Isovanillin, $C_6H_3(COH)(OH)(OCH_3)$ (1:3:4), entsteht beim Erhitzen von Opiansäure, $C_6H_2(COH)(OCH_3)_2CO_2H$, mit verdünnter Salzsäure auf 160° bis 170° und krystallisirt aus heissem Wasser in glasglänzenden, monosymmetrischen Prismen, welche bei 116° bis 117° schmelzen und mit Eisenchlorid keine Färbung geben; beim Erhitzen verbreitet es einen angenehmen, an Vanille und Anis erinnernden Geruch und sublimirt unter geringer Zersetzung [7]).

Methylvanillin oder Dimethylprotocatechualdehyd, $C_6H_3(OCH_3)_2CHO$, entsteht durch Erhitzen von Kaliumvanillin mit Methyljodid und Holzgeist [8]). Beckett und Wright erhielten es durch De-

1) Tiemann u. Haarmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 609 und 614. 2) M. Ulrich, ibid. 18, Ref. 682. 3) Scheidel, ibid. 18, 685. 4) Pelletier, Ann. Chem. Pharm. 6, 31; Sobrero, ibid. 54, 67. 5) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 3493. 6) Ibid. 8, 1125; 9, 415; 18, 1597. 7) Wegscheider, Monatsh. Chem. 3, 789. 8) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1135.

stillation von Opiansäure mit Natronkalk [1]). Es ist wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich, krystallisirt in Nadeln, welche nach Vanille riechen, schmilzt bei 42⁰ bis 43⁰ und siedet bei 280⁰ bis 285⁰.

Acetylvanillin, $C_6H_3(OCO.CH_3)(OCH_3)CHO$, erhält man durch Einwirkung von Natriumvanillin auf eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt in grossen, flachen Nadeln, die bei 77⁰ schmelzen [2]).

Glykovanillin oder Vanillinglykosid, $C_6H_3(OCH_3)(OC_6H_{11}O_5)CHO + 2H_2O$, entsteht durch Oxydation des Coniferins mit einer verdünnten Chromsäurelösung. Es ist ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in weissen Nadeln, die bei 100⁰ das Wasser abgeben und bei 192⁰ schmelzen. Emulsin spaltet es leicht in Traubenzucker und Vanillin, und von Natriumamalgam und Wasser wird es in Glykovanillylalkohol, $C_6H_3(OCH_3)(OC_6H_{11}O_5)CH_2.OH + H_2O$, verwandelt, welcher in weissen Nadeln krystallisirt, die gegen 120⁰ schmelzen. Setzt man etwas Emulsin zu seiner wässerigen Lösung und lässt vier bis fünf Tage bei 30⁰ bis 40⁰ stehen, so entsteht Vanillylalkohol, welchen man so leicht rein erhält [3]).

Piperonal oder Methylenprotocatechualdehyd, $C_6H_3(O_2CH_2)CHO$, wurde von Fittig und Mielk durch Oxydation von Piperinsäure, $C_6H_3(O_2CH_2)C_4H_4.CO_2H$, mit Kaliumpermanganat erhalten [4]). Es ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und bildet lange, dünne, glänzende Blätter, die sehr angenehm, den Blüthen des Heliotrops täuschend ähnlich riechen [5]), weshalb man es in der Parfümerie benutzt [6]).

Piperonal schmilzt bei 37⁰, siedet bei 263⁰ und giebt einen Dampf, welcher das specifische Gewicht 5·18 hat [7]). Sehr eigenthümlich ist, dass es beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200⁰ in Protocatechualdehyd und fein vertheilten Kohlenstoff zerfällt [8]):

$$C_6H_3\begin{cases}CHO\\O\\O\end{cases}\!\!>CH_2 = C_6H_3\begin{cases}CHO\\OH\\OH\end{cases} + C.$$

[1]) Journ. Chem. Soc. 1876, 1, 287. [2]) Tiemann und Nagai, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 647. [3]) Tiemann, ibid. 18, 1595. [4]) Ann. Chem. Pharm. 152, 35. [5]) Denselben Geruch hat das „Vanillon", eine Sorte Vanille, die dicke fleischige Kapseln bildet und aus Westindien stammt. Dieselbe wird nur in der Parfümerie zur Bereitung von Heliotropessenz verwendet; sie enthält kein Piperonal, sondern Vanillin, neben einem Oel, das wahrscheinlich Bittermandelöl ist. Die Parfümeure setzen zur Darstellung der Heliotropessenz dem Vanillonauszuge ein wenig von diesem Oele zu; fügt man etwas zu einer Lösung von reinem Vanillin, so lassen sich beide Substanzen einige Zeit lang durch den Geruch neben einander erkennen; nach monatelangem Stehen wird er heliotropähnlich (Tiemann und Haarmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1287). [6]) Chem. Zeit. 1884, 173. [7]) Knecht, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1274. [8]) Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. 168, 97.

Oxydationsmittel verwandeln es in Piperonylsäure, und fügt man Natriumamalgam zu seiner wässerigen, kochenden Lösung, so entsteht Piperonylalkohol, $C_6H_3(O_2CH_2)CH_2.OH$, der schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und lange farblose Krystalle bildet, welche bei 51° schmelzen [1].

Dichlorpiperonal, $C_6H_3(O_2CCl_2)COH$. Erhitzt man ein Molecül Piperonal mit drei Molecülen Phosphorpentachlorid, so entsteht die Verbindung $C_6H_3(O_2CCl_2)CHCl_2$, eine ölige Flüssigkeit, welche von Wasser in Salzsäure und Dichlorpiperonal zerlegt wird, welches aus Toluol in Nadeln krystallisirt, die bei 90° schmelzen und beim Erhitzen mit Wasser folgende Zersetzung erleiden:

$$C_6H_3\begin{cases}CHO\\ O\\ O\end{cases}\!\!>CCl_2 + 2\,H_2O = C_6H_3\begin{cases}CHO\\ OH\\ OH\end{cases} + CO_2 + 2\,HCl.$$

Auf diese Weise wurde der Protocatechualdehyd zuerst von Fittig und Remsen erhalten.

(386) β-Methylorthodioxybenzaldehyd oder β-Metamethoxylsalicylaldehyd, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$ ($CHO:OH:OCH_3 = 1:2:3$), entsteht neben Vanillin beim Erhitzen von Guajacol mit Natronlauge und Chloroform. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht er zuerst über, als eine Flüssigkeit, welche ähnlich wie Salicylaldehyd riecht, in einem Strome von Kohlendioxid bei 264° bis 265° siedet, die Haut gelb färbt und sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe löst. Eisenchlorid färbt die weingeistige Lösung grün mit einem violetten Stich [2].

Metadioxybenzaldehyd oder β-Resorcylaldehyd, $C_6H_3(OH)_2CHO$ ($CHO:HO:HO = 1:2:4$), entsteht, neben Resorcyldialdehyd, $C_6H_2(OH)_2(CHO)_2$, beim Erwärmen von Resorcin mit Natronlauge und Chloroform [3]. Er krystallisirt aus Wasser in gelblichen Nadeln, welche bei 134° bis 135° schmelzen; seine Lösung wird von Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Er ist ein unbeständiger Körper, der an feuchter Luft allmälig zu einem rothen Pulver zerfällt.

Orthomethoxylparoxybenzaldehyd, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$ ($CHO:OCH_3:OH = 1:2:4$), entsteht, neben der folgenden Verbindung und zwei Resorcyldialdehyden, beim Erwärmen von Methylresorcin mit Natronlauge und Chloroform [4]. Er ist leicht in Weingeist, wenig in Wasser und Benzol löslich und krystallisirt aus letzterem in glänzenden Blättchen, die bei 153° schmelzen. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Bringt man seine Kaliumverbindung mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid zusammen, so entsteht die Acetylverbindung $C_6H_3(OC_2H_3O)(OCH_3)CHO$, welche in Nadeln krystallisirt, die bei 86° schmelzen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **159**, 138. [2]) Tiemann u. Koppe, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 2020. [3]) Tiemann u. Lewy, ibid. **10**, 2212. [4]) Tiemann u. Parrisius, ibid. **13**, 2365.

Parametoxylsalicylaldehyd, ($COH : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 4$), entsteht auch beim Erhitzen von γ-Resorcylaldehyd mit Kali und Methyljodid. Er ist fast unlöslich in Wasser und krystallisirt in Blättchen, welche charakteristisch, angenehm aromatisch riechen, bei 62⁰ bis 63⁰ schmelzen und sehr leicht flüchtig sind. In Alkalien löst er sich mit intensiv gelber Farbe; seine weingeistige Lösung wird von Eisenchlorid tief rothgelb gefärbt.

	Schmelzpunkt
Dimethyl-β-Resorcylaldehyd, Nadeln . . .	68^0 bis 69^0
Diäthyl-β-Resorcylaldehyd, glänzende Blättchen	71^0 „ 72^0

Paradioxybenzaldehyd oder Gentisinaldehyd, ($CHO : OH : OH = 1 : 2 : 5$), ist aus Hydrochinon mit Chloroform und Natronlauge gewonnen worden. Er ist leicht in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in glänzenden, gelben, flachen Nadeln, welche bei 99^0 schmelzen; seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid vorübergehend blaugrün und von Alkalien intensiv gelbroth gefärbt [1]).

Methylparadioxybenzaldehyd oder Metamethoxysalicylaldehyd, ($COH : OH : OCH_3 = 1 : 3 : 5$), hat man aus Methylhydrochinon erhalten [2]). Er ist ein gelbes aromatisch riechendes Oel, das in einer Kältemischung strahlig krystallinisch erstarrt und bei 4^0 schmilzt; im Kohlendioxidstrome siedet er bei 247^0 bis 248^0; er färbt die Haut gelb, löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe und giebt mit Eisenchlorid in weingeistiger Lösung eine andauernde blaugrüne Färbung. Seine Acetylverbindung krystallisirt in Nadeln, welche bei 63^0 schmelzen.

	Schmelzpunkt
Dimethylparadioxybenzaldehyd, feine Nadeln . . .	51^0
Aethylparadioxybenzaldehyd, dicke, gelbe Prismen .	$51{\cdot}5^0$
Diäthylparadioxybenzaldehyd, Nädelchen [3])	60^0

Dioxybenzoësäuren, $C_6H_3\begin{cases}OH\\CO.OH\\OH\end{cases}$

(387) Die in Klammern beigefügten Zahlen bezeichnen die Stellung $CO_2H : OH : OH$.

Protocatechusäure oder Orthodioxybenzoësäure (1 : 3 : 4).

Durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, erhielt Hesse 1859 die Carbohydrochinonsäure, $C_7H_6O_4$, welche beim Erhitzen in Kohlendioxid und Hydrochinon zerfiel [4]). Zwei

[1]) Tiemann und Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1986. [2]) Ibid. 1990. [3]) Hantzsch, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 464. [4]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 52; **122**, 221.

Jahre darauf fand Strecker, dass beim Schmelzen von Piperinsäure mit Aetzkali eine Säure entsteht, welche der Catechusäure so sehr gleicht, dass er geneigt war, sie damit identisch zu halten; er fand aber, dass sie weniger Kohlenstoff enthält und nannte sie daher Protocatechusäure [1]). Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Pyrocatechu und wäre daher isomer mit Hesse's Säure. Alle anderen Eigenschaften der zwei Säuren stimmten aber so vollständig überein, dass die meisten Chemiker ihre Identität annahmen, um so mehr, da man unter den Zersetzungsproducten der Carbohydrochinonsäure auch Pyrocatechin gefunden hatte. Fittig und Macalpine bewiesen dann bestimmt, dass sie identisch sind und die von Hesse beobachteten Unterschiede offenbar auf einem Irrthume beruhen [2]).

Protocatechusäure ist aus verschiedenen Kohlenstoffverbindungen durch Schmelzen mit Aetzkali erhalten worden. Catechin oder Catechusäure [3]), sowie das im Gelbholz enthaltene Maclurin [4]) und im Wau vorkommende Luteolin geben dabei auch Phlorglucin, während viele Harze ausserdem noch gewöhnlich Paraoxybenzoësäure liefern [5]) (§. 377).

Von theoretischem Interesse ist ihre Bildung aus Sulfanissäure [6]), Parakresolsulfonsäure [7]), Bromanissäure, Jodparoxybenzoësäure, Sulfoparoxybenzoësäure und Sulfometoxybenzoësäure [8]).

Am besten stellt man sie aus ostindischem Kino dar, das man durch Einschnitte in die Rinde von *Pterocarpus Marsupium* gewinnt; der ausfliessende Saft trocknet zu einer schwarzrothen, durchscheinenden Masse ein, welche als adstringirendes Mittel in der Medicin und auch für andere Zwecke, statt Catechu Verwendung findet. Man schmilzt drei Theile Aetznatron bei schwacher Hitze, trägt unter Umrühren einen Theil fein gepulvertes Kino ein und löst die Masse, wenn sie hell orangebraun geworden ist, in 20 Theilen Wasser, worauf man mit Schwefelsäure schwach ansäuert und 24 Stunden stehen lässt. Das Filtrat wird mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt [9]). Man kann auch die wässerige Lösung der Säure mit Bleizucker fällen und den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzen (Barth und Hlasiwetz).

Nach Eijkman kommt Protocatechusäure in den Früchten von *Illicium religiosum* vor [10]).

Sie krystallisirt in monoklinen Nadeln mit einem Molecül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht, schmilzt bei 194° [11]), löst sich

1) Ann. Chem. Pharm. 118, 280; Strecker nahm an, dass im Catechu zwei damit homologe Säuren, welche er Deuterocatechusäure und Tritocatechusäure nannte, enthalten seien, was sich nicht bestätigt hat. 2) Ann. Chem. Pharm. 168, 111. 3) Kraut und Delden, ibid. 128, 285; Malin, ibid. 134, 118. 4) Barth u. Pfaundler, ibid. 127, 357. 5) Barth u. Hlasiwetz, ibid. 130, 346; 134, 277; 139, 78. 6) Malin, ibid. 152, 109. 7) Barth, ibid. 154, 364. 8) Barth, ibid. 159, 232. 9) Stenhouse, ibid. 177, 188. 10) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, Ref. 281. 11) Barth u. Schmidt, ibid. 12, 1265.

bei 14⁰ in 53 bis 55 und bei 75⁰ bis 80⁰ in 3·5 bis 3·7 Theilen Wasser[1]), und ist sehr leicht in Weingeist, weniger in Aether und kaum in kochendem Benzol löslich. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv blaugrün gefärbt; auf Zusatz von etwas Soda geht die Farbe in Dunkelroth über. Eisenvitriol färbt die Lösungen ihrer Salze violett. Sie reducirt eine ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehling's Lösung; bei der trockenen Destillation, sowie beim Erhitzen mit Natron auf 330⁰ bis 350⁰ [2]) zerfällt sie in Kohlendioxid und Pyrocatechin. Leitet man Stickstofftrioxid in ihre ätherische Lösung, so entstehen Oxalsäure und Dioxyweinsäure (§. 42), neben kleineren Mengen von Dinitrophenol, Pikrinsäure, Dinitrodioxychinon und Nitroparaoxybenzoësäure [3]).

Schmilzt man Benzoë mit Aetzkali, so bilden sich Paroxybenzoësäure und Protocatechusäure, welche man weder durch Umkrystallisiren, noch durch fractionirtes Fällen mit Bleizucker trennen kann, indem sich die Verbindung $C_7H_6O_3 + C_7H_6O_4 + 2H_2O$ bildet, welche in kurzen Prismen krystallisirt. Behandelt man sie aber mit Bromwasser, so geht die Paroxybenzoësäure in Tribromphenol über, während die Protocatechusäure unverändert bleibt (Barth und Hlasiwetz).

Baryumprotocatechuat, $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Ba + 5H_2O$, bildet krümliche Krystalle; vermischt man es mit concentrirtem Barytwasser, so scheidet sich das basische Salz in Warzen aus, welche bei 130⁰ getrocknet die Formel $[C_6H_3(O_2Ba)CO_2]_2Ba$ haben [4]).

Bleiprotocatechuat, $[C_6H_3(OH)_2CO_2]Pb + 2H_2O$. Durch Zusatz von Bleizucker zu einer wässerigen Lösung der Säure erhält man einen amorphen Niederschlag von $[C_6H_3(OPb.OH)_2CO_2]_2Pb$, aus dessen Lösung in verdünnter Essigsäure sich das normale Salz in kleinen Krystallen ausscheidet.

Methylprotocatechuat, $C_6H_3(OH)_2CO_2.CH_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche bei 134·5⁰ schmelzen; Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün [5]).

(388) Vanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2H$ ($CO_2H:OCH_3:OH = 1:3:4$), erhielt Tiemann zuerst durch Oxydation von Coniferin mit Kaliumpermanganat [6]); sie entsteht auch durch Einwirkung von Luft auf feuchtes, fein vertheiltes Vanillin [7]) und ist durch verschiedene andere Reactionen erhalten worden, welche weiter unten beschrieben werden. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 207⁰ schmelzen [8]) und unzersetzt sublimiren, löst sich bei 14⁰ in 850 und bei 100⁰ in 39 Theilen Wasser; in Weingeist ist sie sehr leicht, in Aether etwas schwieriger löslich; von Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt; im reinen Zustande ist sie ganz geruchlos [9]). Erhitzt man sie mit Natronlauge und Chloroform, so ent-

[1]) Tiemann u. Nagai, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 211. [2]) Barth u. Schrader, ibid. 12, 1258. [3]) Gruber, ibid. 12, 514. [4]) Barth, Ann. Chem. Pharm. 142, 246. [5]) P. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 129. [6]) Ibid. 8, 509. [7]) Ibid. 8, 1123. [8]) Ibid. 9, 414. [9]) Ibid. 10, 60.

steht, neben Vanillin, nur eine Aldehydovanillinsäure [1]), woraus sich ergiebt, dass das Hydroxyl die Parastelle einnimmt, weil bei der Chloroformsynthese dasselbe zugleich in die Ortho- und Parastellung eintritt (§. 358).

Methylvanillat, $C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2.CH_3$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 62⁰ bis 63⁰ und siedet bei 285⁰ bis 287⁰ [2]).

Vanillinsäureglykosid oder Glykovanillinsäure, $[C_6H_3(OCH_3)OC_6H_{11}O_5]CO_2H + H_2O$, entsteht, neben Glykovanillin [3]), durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Coniferin und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Prismen, welche bei 100⁰ das Krystallwasser abgeben und bei 210⁰ bis 212⁰ schmelzen. Durch Emulsin oder Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in Traubenzucker und Vanillinsäure gespalten [4]).

Acetylvanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OCO.CH_3)CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Vanillinsäure mit Essigsäureanhydrid [5]), und aus Eugenolacetat, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)C_3H_5$, Acetylferulasäure, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)C_2H_2.CO_2H$ [6]), Acetylkreosol [7]), $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)CH_3$, und Acetylhomovanillinsäure [8]) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 142⁰ schmelzen; beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Essigsäure und Vanillinsäure.

Benzoylvanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OCO.C_6H_5)CO_2H$, ist durch Oxydation von Benzoyleugenol erhalten worden und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schimmernden, bei 178⁰ schmelzenden Blättchen [9]).

Isovanillinsäure, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CO_2H$ ($CO_2H:OH:OCH_3$ = 1 : 3 : 4). Tiemann fand, dass beim Erhitzen von Dimethylprotocatechusäure mit verdünnter Salzsäure sich neben Vanillinsäure eine isomere Methylprotocatechusäure bildet [10]), welche, wie Beckett und Wright [11]) nachwiesen, identisch mit einer Säure ist, die Matthiessen und Foster früher schon durch Erhitzen von Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)_2$, mit Salzsäure erhalten hatten [12]). Nach Matsmoto, der den Namen Isovanillinsäure vorschlug, erhält man sie am besten, wenn man zwei Theile Dimethylprotocatechusäure mit einem Gemisch von 25 Theilen Salzsäure vom specif. Gewicht 1·2 und 50 Theilen Wasser 4 bis 5 Stunden auf 160⁰ bis 170⁰ erhitzt. Das Product wird zur Entfernung von zugleich gebildeter Vanillinsäure und Protocatechusäure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und dann, um unveränderte Dimethylprotocatechusäure

1) Tiemann und Mendelsohn, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1278. 2) Matsmoto, ibid. 11, 128. 3) Tiemann, ibid. 18, 1595. 4) Tiemann und Reimer, ibid. 8, 515. 5) Tiemann und Nagai, ibid. 8, 1142. 6) Tiemann, ibid. 9, 409. 7) Tiemann und Mendelsohn, ibid. 10, 57. 8) Tiemann u. Nagai, ibid. 10, 201. 9) Kraaz u. Tiemann, ibid. 15, 2068. 10) Ibid. 8, 513. 11) Journ. Chem. Soc. 1876, 1, 302. 12) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 378.

zu entfernen, durch Erhitzen mit Acetanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt, welche man durch Umkrystallisiren reinigt und mit verdünnter Kalilauge zersetzt [1]).

Isovanillinsäure krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen Prismen, welche bei 250° schmelzen, sich bei 14° in 1700 und bei 100° in 160 Theilen Wasser lösen. In Weingeist und Aether ist sie leicht löslich; von Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt.

Acetylisovanillinsäure, $C_6H_3(OCO \, . \, CH_3)(OCH_3)CO_2H$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Schuppen, welche bei 206° bis 207° schmelzen.

(389) Veratrumsäure oder Dimethylprotocatechusäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$. E. Merck entdeckte 1839 im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) die Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$ [2]), welche, wie W. Merck fand, beim Erhitzen mit Aetzbaryt in Kohlendioxid und Veratrol, $C_8H_{10}O_2$, zerfällt [3]). Durch Oxydation von Methyleugenol erhielten Gräbe und Borgmann die Bimethoxybenzoësäure [4]), worauf Tiemann [5]) sowie Erlenmeyer und Wassermann zeigten [6]), dass sie identisch ist mit der Dimethylprotocatechusäure, die Kölle durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Aetzkali, Methyljodid und Holzgeist dargestellt hatte [7]), und Körner fand dann, dass dasselbe auch der Fall ist mit Veratrumsäure, und Veratrol daher Dimethylpyrocatechin ist [8]).

Die Veratrumsäure oder Veratrinsäure entsteht auch beim Erhitzen von Veratrin und Pseudoaconitin mit alkoholischem Kali [9]). Um sie darzustellen, vertheilt man einen Theil Methyleugenol, $C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_5$, in 10 bis 15 Theilen Wasser und lässt allmälig eine auf 80° bis 90° erwärmte Lösung von 3·5 Theilen Kaliumpermanganat in 20 bis 30 Theilen Wasser einfliessen. Das Filtrat wird durch Eindampfen concentrirt und mit Salzsäure gefällt [10]).

Veratrumsäure löst sich bei 14° in 2100 und bei 100° in 160 Theilen Wasser und krystallisirt aus einer concentrirten Lösung oberhalb 50° in wasserfreien Nadeln, während aus einer sehr verdünnten unterhalb dieser Temperatur Krystalle mit einem Molecül Wasser erhalten werden. Sie schmilzt bei 174° bis 175° und kann sublimirt werden. In Aether und Alkohol ist sie leicht löslich; mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung.

Methylveratrat, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2 \, . \, CH_3$, entsteht, neben Methylprotocatechuat und Methylisovallinat, wenn man Protocatechusäure mit Aetzkali, Methyljodid erhitzt [11]); Methylvanillat wird dabei nicht ge-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 125. [2]) Ann. Chem. Pharm. 29, 188. [3]) Ibid. 108, 60. [4]) Ibid. 158, 282. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 514. [6]) Ann. Chem. Pharm. 179, 366. [7]) Ibid. 159, 240. [8]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 582. [9]) Wright u. Luff, Journ. Chem. Soc. 1878, 1, 160 und 352. [10]) Tiemann und Matsmoto, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 937. [11]) Matsmoto, ibid. 11, 122.

bildet [1]). Rein erhält man den Ester, wenn man die Lösung der Säure in wasserfreiem Methylalkohol mit Chlorwasserstoff sättigt, oder Vanillinsäure mit Aetzkali und Methyljodid erhitzt. Er krystallisirt in geruchlosen Nadeln, schmilzt bei 59° bis 60° und siedet gegen 300° (Matsmoto).

	Schmelzp.	Siedep.
Aethylveratrat [2]), $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2.C_2H_5$	43–44°	295–396°
Aethylvanillinsäure [3]), $C_6H_3(OC_2H_5)(OCH_3)CO_2H$	193–194°	—
Diäthylprotocatechusäure [4]), $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$	149°	—

Piperonylsäure, $C_6H_3(O_2CH_2)CO_2H$, wurde von Fittig und Mielk durch Oxydation von Piperinsäure oder Piperonal mit Kaliumpermanganat erhalten [5]), während Fittig und Remsen sie durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Kali und Methylenjodid erhielten [6]):

$$C_6H_3\begin{cases}OK\\OK\\CO_2K\end{cases} + CH_2J_2 = C_6H_3\begin{cases}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle CH_2\\CO_2K\end{cases} + 2\,KJ.$$

Sie kommt auch in kleiner Menge in der Paracotorinde vor, welche am Flusse Mapiri in Bolivien gesammelt wird, und ist auch in der ächten Cotorinde, welche ebenfalls von Bolivien kommt, nachgewiesen worden [7]).

Piperonylsäure ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem schwer löslich und scheidet sich daraus in kleinen Nadeln, oder bei sehr langsamem Erkalten in eigenthümlichen, zarten Krystallen ab, welche wie verwirrte kleine Fäden von weissem Nähgarn aussehen. Auch in Aether und kaltem Weingeist ist sie wenig löslich und krystallisirt aus heissem in grösseren Nadeln. Am schönsten und reinsten erhält man sie durch Sublimation, wobei sie sich in grossen, derben, spiegelnden Prismen mit schiefer Endfläche absetzt, welche bei 227·5° bis 228·5° schmelzen, aber schon bei niedriger Temperatur sublimiren.

Erwärmt man sie mit Phosphorpentachlorid, so entsteht ein flüssiges Chlorid, das mit kaltem Wasser eine chlorhaltige Säure giebt, welche wahrscheinlich Dichlorpiperonylsäure ist und beim Erwärmen mit Wasser in Salzsäure, Kohlendioxid und Protocatechusäure zerfällt. Erhitzt man Piperonylsäure mit verdünnter Salzsäure auf 170° oder mit Wasser auf 210°, so wird sie in Kohlenstoff und Protocatechusäure gespalten; sie verhält sich demnach ganz analog ihrem Aldehyd [8]) (§. 384).

Kaliumpiperonat, $C_8H_5O_4K + H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln, welche leicht in Wasser löslich sind.

[1]) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 513. [2]) Tiemann u. Matsmoto, ibid. 9, 942. [3]) Tiemann, ibid. 8, 1130; Wassermann, Ann. Chem. Pharm. 179, 379. [4]) Kölle, ibid. 159, 245. [5]) Kölle, ibid. 152, 40. [6]) Ibid. 168, 93. [7]) Hesse u. Jobst, ibid. 199, 63. [8]) Fittig und Remsen, ibid. 159, 129.

Calciumpiperonat, $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt in schönen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln oder Blättern.

Silberpiperonat, $C_8H_5O_4Ag$, ist ein körniger Niederschlag, der aus heissem Wasser in schmalen, grossen Blättchen krystallisirt.

Aethylpiperonat, $C_8H_5O_4C_2H_5$, ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche angenehm, fruchtätherartig riecht (Jobst und Hesse).

Aethylenprotocatechusäure, $C_6H_3(O_2C_2H_4)CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Protocatechusäure mit Aetzkali und Aethylenbromid[1]). Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich und krystallisirt aus siedendem in prachtvoll glänzenden, breiten Nadeln. Aus Weingeist, in welchem sie sich in fast jedem Verhältnisse löst, scheidet sich beim Verdunsten in Drusen von kurzen, glänzenden Prismen aus, welche bei 133,5° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen in glänzenden Prismen sublimiren.

Das Caliumsalz, $(C_9H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in gut ausgebildeten, compacten, monoklinen Prismen.

Bromprotocatechusäure, $C_6H_2Br(OH)_2CO_2H$, entsteht beim Zusammenreiben von Protocatechusäure mit Brom; sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, rhombischen Nadeln und geht beim Schmelzen mit Aetzkali in Gallussäure über[2]).

(390) Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, findet sich im Gelbholz (*Morus, s. Maclura tinctoria*) und wurde von Wagner als Moringerbsäure beschrieben[3]). Seine richtige Formel haben Hlasiwetz und Pfaundler festgestellt[4]). Nach Wagner bestehen die in der Mitte der Blöcke abgelagerten, schmutzig gelben, krystallinischen Massen grösstentheils aus unreinem Maclurin, das man daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser leicht rein erhält. Benedikt benutzt zu seiner Darstellung die schlammigen Bodensätze, die man bei der Fabrikation des Gelbholzextractes als Nebenproduct erhält und welche aus Maclurin und seinem Calciumsalz bestehen. Man reibt sie mit verdünnter Salzsäure an, presst aus und krystallisirt mehrmals aus heissem Wasser um. Zur Befreiung von anhängendem Farbstoff leitet man Schwefelwasserstoff in die heisse, wässerige, mit Bleizucker versetzte Lösung; aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten reines Maclurin aus.

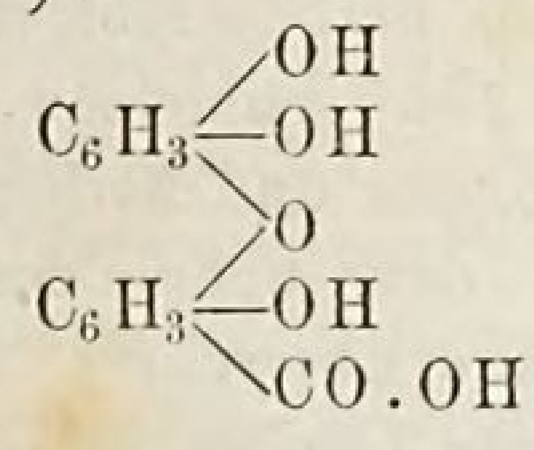
Es ist ein hellgelbes Krystallpulver, das bei 130° wasserfrei wird und bei 200° schmilzt. Kocht man es mit Wasser und Baryumcarbonat, so entwickelt sich für je zwei Molecüle Maclurin ein Molecül Kohlen-

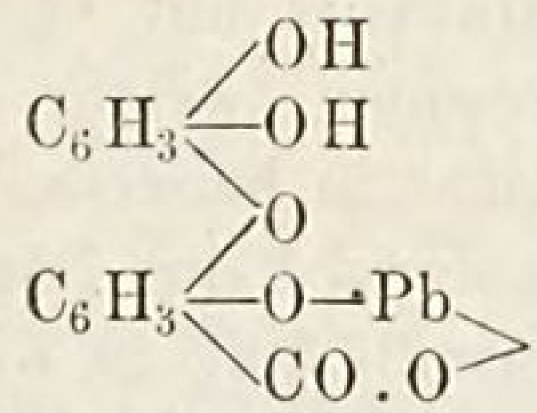
1) Fittig u. Macalpine, Ann. Chem. Pharm. **168**, 99. 2) Barth, ibid. **142**, 246; Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1484. 3) Journ. prakt. Chem. **51**, 82; **52**, 449. 4) Ann. Chem. Pharm. **127**, 352.

dioxid (Benedikt), und setzt man Bleizucker zu seiner siedenden Lösung, so scheidet sich das Salz $C_{13}H_8PbO_6 + H_2O$ in gelben Blättern aus (Hlasiwetz und Pfaundler).

Kocht man Maclurin mit concentrirter Kalilauge, oder erhitzt es mit verdünnter Schwefelsäure auf 120°, so zerfällt es glatt in Protocatechusäure und Phloroglucin.

Benedikt stellt hiernach für Maclurin und sein Bleisalz folgende Formeln auf[1]):





Luteolin, $C_{20}H_{14}O_8$, wurde von Chevreul im Wau (*Reseda lutea*) entdeckt[2]) und von Moldenhauer analysirt, welcher obige Formel aufstellte[3]), während Paraf und Schützenberger aus den Resultaten ihrer Untersuchung und den nicht gut stimmenden Analysen die Zusammensetzung $2\,C_{12}H_8O_5 + 3\,H_2O$ berechneten[4]).

Man gewinnt es, indem man das trockene Kraut mit Wasser, das 5 bis 6 Proc. Alkohol enthält, auskocht, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und das sich ausscheidende unreine Luteolin durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder einem Gemische von Wasser und Glycerin reinigt.

Es krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln, welche sich in 14000 Theilen kaltem und 5000 Theilen kochendem Wasser, sowie in 37 Theilen, Alkohol lösen. Von Alkalien wird es leicht mit tief gelber Farbe aufgenommen, und mit kalter Schwefelsäure bildet es eine rothgelbe Lösung aus welcher es durch Wasser unverändert abgeschieden wird. Mit wenig Eisenchlorid giebt es eine grüne und mit mehr eine braunrothe Färbung.

Seine heisse, wässerige Lösung färbt mit Alaun gebeizte Wolle und Seide schön narcissengelb (Chevreul).

Beim Schmelzen mit Kali wird es unter Wasserstoffentwickelung in Phloroglucin und Protocatechusäure gespalten[5]):

$$C_{20}H_{14}O_8 + 3\,H_2O = 2\,C_7H_6O_4 + C_6H_6O_3 + H_2.$$

Nach Rochleder bildet sich aber viel mehr Phloroglucin, als diese Gleichung verlangt. Die Formel des Luteolins ist keinesfalls sicher festgestellt und seine Constitution noch ganz unklar.

1) Ann. Chem. Pharm. **180**, 114. 2) Berzelius, Jahresb. **11**, 280. 3) Ann. Chem. Pharm. **100**, 180. 4) Compt. rend. **52**, 92. 5) Rochleder, Journ. prakt. Chem. **99**, 433.

Symmetrische Metadioxybenzoësäure oder α-Resorcylsäure (1 : 3 : 5).

(391) Dieselbe bildet beim Schmelzen von β-Disulfobenzoësäure [1]) Metabromsulfobenzoësäure, sowie Parabromsulfobenzoësäure [2]) mit Aetzkali. Sie krystallisirt mit einem und einem halben Molecül Wasser in Nadeln oder Prismen, welche bei 232° bis 233° schmelzen, ziemlich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, Weingeist und Aether löslich sind und mit Eisenchlorid keine Färbung geben. Beim Schmelzen mit Natron zerfällt sie oberhalb 300° in Kohlendioxid und Resorcin [3]). Sehr charakteristisch ist, dass sie beim Erhitzen mit vier Theilen Schwefelsäure auf 140° eine tiefrothe Lösung giebt, aus welcher Wasser grüne Flocken von Anthrachryson, $C_{14}H_4(OH)_4O_2$, ein Derivat des Anthracens, fällt. Dasselbe bildet sich auch bei der trockenen Destillation der Säure. Von Bleizucker wird sie nicht gefällt.

Aethyl-α-Resorcat, $C_6H_3(OH)_2CO_2.C_2H_5$, krystallisirt aus Wasser in langen Prismen, welche unterhalb 100° schmelzen.

Dimethyl-α-Resorcylsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$, entsteht, wenn man α-Resorcylsäure mit Aetzkali, Methyljodid und Holzgeist erhitzt, oder Dimethylorcin mit Kaliumpermanganat oxydirt [4]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche bei 175° bis 176° schmelzen.

Diäthyl-α-Resorcylsäure, $C_6H_3(OC_2H_5)CO_2H$, erhielten Barth und Senhofer aus der Säure und Aethyljodid [5]); sie bildet nadelförmige Prismen, welche bei 87° bis 88° schmelzen und beim Glühen mit Kalk in Kohlendioxid und Diäthylresorcin zerfallen [6]).

α-Bromresorcylsäure, $C_6H_2Br(OH)_2CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf die wässerige Lösung von α-Resorcylsäure und krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 253° schmelzen und von Eisenchlorid gelblichbraun gefärbt werden. Mit Schwefelsäure giebt sie dieselbe Reaction wie α-Resorcylsäure, und beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in Gallussäure über (Barth und Senhofer).

[1]) Barth und Senhofer, Ann. Chem. Pharm. **159**, 217. [2]) Böttinger, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 374. [3]) Barth und Schreder, ibid. **12**, 1258. [4]) Tiemann u. Streng, ibid. **14**, 2002. [5]) Ann. Chem. Pharm. **164**, 121. [6]) Barth, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1569.

Asymmetrische Metadioxybenzoësäure oder β-Resorcylsäure (1 : 2 : 4).

(392) Dieselbe wurde durch Schmelzen von Parakresolsulfonsäure [1]), sowie α-Disulfobenzoësäure [2]) mit Aetzkali erhalten und bildet sich auch, neben viel Resorcin, wenn ihr Aldehyd kurze Zeit mit Aetzkali geschmolzen wird [3]). Ferner entsteht sie, neben γ-Resorcylsäure und Dioxyphtalsäure, $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, beim Erhitzen von einem Theil Resorcin mit vier Theilen Ammoniumcarbonat und fünf Theilen Wasser auf 120° bis 130° [4]), und noch leichter, wenn man Resorcin in einem offenen Kölbchen mit einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumcarbonat erhitzt. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem in schönen Nadeln mit einem und einem halben Molecül Wasser, von denen eins an der Luft entweicht (Fahlberg). Sie schmilzt bei 204° bis 206° und zerfällt in Kohlendioxid und Resorcin. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt und von Bleizucker nicht gefällt.

Orthomethyl-β-Resorcylsäure, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CO_2H$ ($OCH_3 : OH = 2 : 4$), entsteht, wenn man die Acetylverbindung ihres Aldehyds mit Kaliumpermanganat oxydirt und das Product durch Kalilauge zersetzt. Sie ist in Wasser ziemlich löslich, krystallisirt schwierig und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt [5]).

Paramethyl-β-Resorcylsäure ($OH : OCH_3 = 2 : 4$). Ihr Methyläther entsteht, wenn man zur Lösung von β-Resorcylsäure in Holzgeist Natrium fügt und mit Methyljodid erhitzt. Durch Kochen mit Kalilauge erhält man daraus die Säure (Tiemann und Parrisius), welche auch entsteht, wenn man Natriummethylresorcin in einem Strome von Kohlendioxid auf 215° erhitzt [6]):

$$C_6H_4(OCH_3)ONa + CO_2 = C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2Na.$$

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln, welche bei 151,5° schmelzen und beim raschen Erhitzen in Methylresorcin und Kohlendioxid zerfallen. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt.

Dimethyl-β-Resorcylsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$, entsteht nur schwierig durch weiteres Methyliren der vorhergehenden Verbindung, leicht aber durch Oxydation ihres Aldehyds mit Kaliumpermanganat und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, bei 108° schmelzenden Nadeln (Tiemann und Parrisius).

[1]) Ascher, Ann. Chem. Pharm. 164, 11. [2]) Blomstrand, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 1088; Fahlberg, Amer. Chem. Journ. 2, 196. [3]) Tiemann und Reimer, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 997; Tiemann u. Parrisius, ibid. 13, 2358. [4]) Brunner und Senhofer, ibid. 13, 2356; Ber. Wien. Akad. 1879, 2, 504. [5]) Tiemann u. Parrisius, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 2375. [6]) Körner und Bertoni, ibid. 14, 847.

Diäthyl-β-Resorcylsäure, $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$, wurde in ähnlicher Weise erhalten; sie bildet Nadeln, welche bei 99° schmelzen[1].

Benachbarte Metadioxybenzoësäure oder γ-Resorcylsäure (1 : 2 : 6).

(393) Die Bildung derselben ist schon oben erwähnt worden; sie ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt in feinen, büschelförmigen Nadeln, welche ein Molecül Wasser enthalten und bei 140° anfangen zu schmelzen, wobei Spaltung in Resorcin und Kohlendioxid eintritt, die bei höherer Temperatur vollständig wird. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tief blauviolett gefärbt.

γ-Bromresorcylsäure, $C_6H_2Br(OH)_2CO_2H + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung der Säure. Sie ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in feinen Prismen, welche bei 100° das Wasser abgeben und bei 184° unter Zersetzung schmelzen. Von Eisenchlorid wird sie violett gefärbt.

Dimethyl-γ-Resorcylsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$. Wenn man Metadinitrobenzol mit Methylalkohol und Kaliumcyanid behandelt, so entsteht Oxymethylnitrobenzonitril, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)CN$, welches aus Chloroform in biegsamen Nadeln krystallisirt, die bei 171° schmelzen und beim Erhitzen mit Kali und Methylalkohol in Dioxymethylbenzonitril, $C_6H_3(OCH_3)_2CN$, übergehen, welches aus Alkohol in Nadeln oder rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt, die bei 118° schmelzen. Es siedet gegen 310° und wird durch Erhitzen mit Barytwasser in Dimethyl-γ-Resorcylsäure verwandelt, welche Krystalle bildet, die bei 179° schmelzen und beim Erhitzen mit Aetzkali in γ-Resorcylsäure übergehen.

Wird das oben erwähnte Oxymethylnitrobenzonitril mit Kali und Aethylalkohol erhitzt, so entsteht Oxyäthylmethylbenzonitril, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CN$, welches aus Weingeist in Prismen oder Tafeln krystallisirt, die bei 66° schmelzen. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Metadinitrobenzol mit Aethylalkohol und Kaliumcyanid behandelt und das so gebildete Oxyäthylnitrobenzonitril, $C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)CN$, welches bei 137° schmilzt, mit Methylalkohol und Aetzkali erhitzt. Es ist dieses ein neuer und ziemlich einfacher Beweis für die Identität der Stellung 1 und 6 im Benzolkern[2].

[1]) Tiemann u. Lewy, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2215. [2]) Lobry de Bruyn, ibid. 18, Ref. 148; Chem. Centralbl. 1884, 119; 1885, 357.

Oxysalicyläure oder Paradioxybenzoësäure (1:2:5).

(394) Dieselbe ist durch Schmelzen von Jodsalicylsäure mit Aetzkali erhalten worden[1]); bequemer gewinnt man sie durch Schmelzen von Bromsalicylsäure mit Natron[2]). Sie entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Amidosalicylsäure[3]), und wenn man Hydrochinon mit saurem Kaliumcarbonat, Wasser und etwas Kaliumsulfit erhitzt[4]).

Durch Schmelzen von Gentisin, $C_{14}H_{10}O_5$, aus Enzianwurzel (*Gentiana lutea*), mit Aetzkali erhielten Hlasiwetz und Habermann eine Dioxybenzoësäure, welche sie Gentisinsäure nannten, da sie glaubten, dass sie von den bekannten verschieden sei[5]); später aber fanden sie, dass sie mit Oxysalicylsäure identisch ist[6]).

Sie ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 196° bis 197° schmelzen und mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung geben. Sie reducirt in der Wärme Fehling's Lösung und scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung einen Metallspiegel ab. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Kohlendioxid und Hydrochinon.

Aethyloxysalicylat, $C_6H_3(OH)_2CO_2 . C_2H_5$, krystallisirt aus warmem Wasser in Nadeln, welche angenehm obstartig riechen und bei 75° schmelzen (Goldberg).

Methyloxysalicylsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2H . (CO_2H : OH : OCH_3 = 1:3:5)$, erhielten Körner und Bertoni durch Einwirkung von Kohlendioxid auf Natriummethylhydrochinon bei 220° bis 225° und nannten sie α-Methylhydrochinonameisensäure[7]). Tiemann und Müller gewannen sie, indem sie das Acetylderivat des entsprechenden Aldehyds mit Kaliumpermanganat oxydirten und das Product mit Natronlauge verseiften[8]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 142° schmelzen; ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid hellblau gefärbt.

Dimethyloxysalicylsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$, ist durch Oxydation ihres Aldehyds erhalten worden; sie krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, welche bei 76° schmelzen[9]).

Wenn man die Reactionen der oben beschriebenen Verbindungen vergleicht, so findet man, dass die Protocatechusäure von Eisenchlorid

[1]) Lautemann, Ann. Chem. Pharm. **120**, 311; Liechti, ibid. Suppl. 7, 144; Demole, Ber. deutsch. chem. Ges, **7**, 1438; Goldberg, Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 371. [2]) Leppert und Rakowski, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 788. [3]) Goldberg. [4]) Senhofer und Sarlay, Monatsh. Chem. **2**, 448. [5]) Ann. Chem. Pharm. **175**, 66. [6]) Ibid. **180**, 343. [7]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 848. [8]) Ibid. **14**, 1997. [9]) Ibid. 1993.

grün gefärbt wird, wie auch ihr Aldehyd und Pyrocatechin, welche die Hydroxyle in der Orthostellung enthalten. Die dagegen, in denen sich ein Hydroxyl zum Carbonyl in der Orthostellung befindet und daher als Abkömmlinge der Salicylsäure betrachtet werden können, geben mit Eisenchlorid eine blaue bis dunkelrothe Färbung, während, wenn die Hydroxyle die Metastelle besetzen, ebenso wenig Färbung eintritt, als bei der Metabenzoësäure.

Der Theorie nach sollen sechs Dioxybenzoësäuren existiren. Ausser obigen fünf sind aber noch zwei kurz beschrieben worden. Die eine erhielt Leeds, als er mit Stickstoffperoxid gesättigtes Toluol während des Sommers lose bedeckt stehen liess. Sie krystallisirt aus Weingeist in Blättchen, welche, ohne zu schmelzen, bei 170° sublimiren und mit Eisenchlorid keine Färbung geben [1]).

Aescioxalsäure, $C_7H_6O_4$, nennt Rochleder eine Verbindung, die er durch Kochen von Aesculetin, $C_9H_6O_4$, neben Ameisensäure, Oxalsäure und manchmal auch Protocatechusäure, mit concentrirter Kalilauge oder Barytwasser erhielt. Sie ist eine äusserst fein krystallinische Masse, giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, welche auf Zusatz von Soda purpurviolett wird, während Eisenvitriol und etwas Soda eine intensiv blaue Farbe erzeugen [2]).

Trioxybenzoësäuren, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$.

Gallussäure.

(395) Die Geschichte derselben geht Hand in Hand mit der der Gerbsäure. In der Entwickelung der organischen Chemie wurde schon erwähnt, dass Papier, welches mit einem Aufguss von Galläpfeln getränkt war, dazu diente, um zu erkennen, ob Grünspan mit Eisenvitriol verfälscht sei, wie Plinius angiebt, welcher auch erwähnt, dass der Saft der Galläpfel und der Granatäpfel zur Erkennung einer Art von *Alumen* benutzt werde, welches man zum Schwarzfärben der Wolle gebrauchte und das entweder natürlicher grüner Vitriol oder ein dieses Salz enthaltendes Mineral war.

Demnach war schon früh bekannt, dass gewisse Pflanzentheile, welche einen zusammenziehenden Geschmack haben, mit eisenhaltigen Körpern eine schwarze Färbung geben. Ausser Galläpfeln erwähnt Paracelsus den Saft von Eichen, Erlen u. s. w., welche Lösungen von Eisen und Kupfer dunkel färben, und Libavius benutzte diese Reaction bei der Analyse von Mineralwassern, die, wenn eisenhaltig, geschwärzt, aber wenn kupferhaltig, nur dunkel gefärbt werden, weshalb er annahm, im Schwalbacher Weinbrunnen sei Kupfervitriol enthalten.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 482. [2]) Jahresb. Chem. 1867, 752.

Tachenius giebt in seinem *Hippocrates chymicus* 1766 an, dass Galläpfeltinctur die Lösungen von Eisen, Kupfer, Blei und Quecksilber verschiedenfarbig fälle und aus Goldlösungen das Metall niederschlage. Auch andere adstringirende Pflanzen haben eine ähnliche Wirkung, welche er mit der des flüchtigen Alkalis verglich, indem sie wie dieses den Vitriolen die Säure entzögen. Aehnlicher Ansicht war Lemery in seiner Abhandlung über die Vitriolarten und die Entstehung der Tinte, welche in den Memoiren der Pariser Akademie für 1707 steht; er meint, die Galläpfel seien absorbirender oder alkalischer Natur und wirkten daher wie Weinsteinsalz, Kalkwasser, Ammoniak u. s. w. Dass letztere Eisen nicht schwarz fällen, beruhe darauf, dass sie des schwefligen Bestandtheils entbehren, der in den Galläpfeln enthalten sei. Als Beweis dafür giebt er an, dass, wenn man jene absorbirenden Körper mit Schwefel verbinde, sie nun in Eisenlösung eine schwarze Fällung erzeugen.

Bergman dagegen vermuthete 1775, dass in den adstringirenden Substanzen eine vegetabilische Säure enthalten sei, und in den *Elemens de chymie* 1777, welche Morveau, Maret und Durande herausgaben, ist angegeben, dass bei der trockenen Destillation der Galläpfel ein Körper sublimire, welcher Eisenlösungen schwärze und sich wie eine wahre Säure verhalte. Um dieselbe reiner zu erhalten, behandelte Retzius 1783 trockenen Galläpfelextract mit kaltem Wasser und erhielt so einen Auszug, der die Eigenschaften einer Säure hatte und mit kohlensauren Alkalien aufbrauste. Scheele gewann dann 1786 die Gallussäure, indem er den wässerigen Auszug der Galläpfel an einem warmen Orte der Luft aussetzte und die Schimmelhaut, welche sich bildete, öfters entfernte. Den krystallinischen Bodensatz, der sich allmälig ausschied, reinigte er durch Umkrystallisiren. Er machte auch darauf aufmerksam, dass beim Erhitzen der Gallussäure ein Körper sublimire, welcher ebenfalls Eisensalze fälle, und den er folglich für verschieden von Gallussäure hielt, wie auch Berthollet in seiner *Statique chimique* 1803, während Fourcroy und namentlich Berzelius glaubten, das Sublimat sei die reine Gallussäure, was von Braconnot, sowie von Pelouze wiederlegt wurde (§. 111).

Der in den Galläpfeln enthaltene Gerbstoff oder das Tannin, später Gerbsäure und Galläpfelgerbersäure genannt, wurde als eigenthümlicher Körper zuerst 1793 von Deyeux und bestimmter 1795 von Seguin erkannt; worauf Berzelius ihn in reinem oder fast reinem Zustande erhielt. Dass derselbe leicht in Gallussäure übergeht, wurde schon früher beobachtet; aber über ihre Beziehungen zu einander wurde man sich sobald nicht klar, obgleich sich viele Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigten.

Pelouze und Berzelius gaben der Gerbsäure die Formel $C_{18}H_{18}O_{12}$, welche Liebig in $C_{18}H_{16}O_{12}$ umänderte, da dieselbe einfach erklärt, warum sie bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff in Gallussäure

übergeht: „aus einem Atom Gerbsäure entstehen hierbei durch Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff genau zwei Atome Gallussäure und zwei Atome Kohlensäure, während nach der Formel $C_{18}H_{18}O_{12}$ zwei Atome Wasserstoff übrig bleiben, von denen man nicht weiss, wo sie hinkommen[1])". Später stellte er die Formel $C_{18}H_{10}O_9 + 3$ aq. auf, welche sich in die der wasserfreien Essigsäure und Gallussäure zerlegen lässt; er fand nämlich, dass man Gerbsäure, ohne Mitwirkung von Sauerstoff, in wenigen Augenblicken durch Kochen mit Kalilauge oder besser verdünnter Schwefelsäure in Gallussäure verwandeln kann[2]). Er konnte indessen keine Essigsäure nachweisen und vermuthete, dass sich eine isomere Verbindung bilde, die aber, wie das Verhalten der Gerbsäure zu Schwefelsäure zeige, kein Zucker sei[3]), wie Stas vermuthet hatte[4]).

Wetherill dagegen nahm an, Gerbsäure und Gallussäure seien isomer[5]), während Mulder für die erstere die Formel $C_{14}H_{10}O_9$ aufstellte, wonach sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich in zwei Molecüle Gallussäure spalte[6]); später jedoch zog er die Formel $C_{14}H_{12}O_9$ vor und betrachtete die Gallussäure als Oxydationsproduct[7]).

Die Gerbsäure wurde dann ausführlich von Strecker in Liebig's Laboratorium untersucht, welchem gelang, sie in Traubenzucker und Gallussäure zu spalten, wofür er die folgende Gleichung aufstellte[8]):

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 4\,H_2O = 3\,C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Diese Ansicht wurde fast allgemein angenommen, um so mehr, als andere Gerbstoffe als Glykoside erkannt wurden und die Bildung der Gallussäure durch Gährung eine einfache Erklärung fand. Nach Strecker's Gleichung sollten 29·1 Proc. Traubenzucker entstehen, während er aber nur 15 bis 22 erhielt, und Rochleder fand, dass man durch geeignete Reinigung die Menge bis zu 4 Proc. herabdrücken kann, ohne die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gerbsäure wesentlich zu ändern[9]). Seine Resultate bestätigten die Versuche von Knop, welchem gelang, 95 Proc. Gerbsäure in Gallussäure zu verwandeln; nebenbei bildete sich Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$, und ein Kohlenhydrat[10]). Zu ähnlichen Resultaten war übrigens Stenhouse schon früher gekommen, welcher fand, dass man bei Anwendung hinlänglich verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure fast die ganze Menge der Gerbsäure als Gallussäure erhält[11]).

Rochleder nahm an, dass der Zucker sich aus einer Beimischung bilde, und Gerbsäure zur Gallussäure wohl in demselben Verhältniss stehe, wie Dextrin zu Traubenzucker. Hierzu bemerkt Hlasiwetz: „Ist das Tannin kein Glucosid, so könnte es leicht eine Digallussäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 10, 172. [2]) Ibid. 26, 128. [3]) Handb. Chem. 854. [4]) Ann. Chem. Pharm. 30, 205. [5]) Journ. prakt. Chem. 42, 247. [6]) Jahresb. Chem. 1848, 524. [7]) Ibid. 1858, 261. [8]) Ann. Chem. Pharm. 90, 328. [9]) Chem. Centralbl. 1858, 579. [10]) Pharm. Centralbl. 1855, 658. [11]) Ann. Chem. Pharm. 45, 12.

sein, die der Gallussäure so entspricht, wie der Diäthylenalkohol dem gewöhnlichen Glycol, und es hätte dann die Formel, die zuerst Mulder dafür aufgestellt hat:

$$2\,C_7H_6O_5 - H_2O = C_{14}H_{10}O_9.$$

„Damit stimmen auch die Analysen des Tannins und seiner Salze soweit überein, als bei solchen schwer zu reinigenden Verbindungen zu erwarten ist[1])".

Zu einer anderen Auffassung kam Löwe, welcher fand, dass Silbernitrat und Arsensäure durch Gallussäure reducirt werden, und sich neben Ellagsäure ein Körper bildet, welcher alle Eigenschaften der Gerbsäure hat, woraus er schloss, letztere sei ein Oxydationsproduct der Gallussäure[2]). Später aber fand er für reine Gerbsäure die Formel $C_{14}H_{10}O_9$, nahm aber an, dass die Gallussäure daraus nicht allein durch Aufnahme von Wasser entstehe, sondern dass dabei zugleich eine Umlagerung stattfände[3]).

Schiff dagegen zeigte, dass Arsensäure, sowie auch Phosphoroxychlorid auf Gallussäure einfach wasserentziehend wirken und die so entstehende Digallussäure identisch mit Galläpfelgerbsäure ist. Weiteres darüber wird bei letzterer erwähnt werden.

(396) Gallussäure kommt fertig gebildet in den Galläpfeln, im Sumach und in Divi-Divi, den Früchten von *Caesalpinia coriaria* vor[4]). Sie findet sich auch in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos Uva ursi*[5]), im chinesischen Thee[6]) und im Bündner Rothwein[7]). Etti erhielt sie durch Erhitzen von Kinoïn, $C_{14}H_{12}O_6$, mit Salzsäure[8]); sie entsteht auch, wenn man Dijodparoxybenzoësäure[9]), Bromprotocatechusäure[10]), Bromveratrumsäure[11]) und α-Bromresorcylsäure[12]) mit Aetzkali schmilzt. Nach Lautemann soll sie auch so aus Dijodsalicylsäure entstehen[13]); Demole gelang es nicht, sie daraus zu gewinnen[14]); wahrscheinlich war Lautemann's Verbindung, welche er nur in kleiner Menge erhielt, die isomere Pyrogallolcarbonsäure.

Um Gallussäure darzustellen, benutzt man Scheele's Verfahren, welches nach Liebig die beste Ausbeute giebt. Man zieht fein gestossene Galläpfel mit kaltem Wasser aus, lässt die Lösung an einem warmen Orte schimmeln und krystallisirt die ausgeschiedene Säure aus kochendem Wasser um.

Nach Braconnot kann man auch ganze Galläpfel mit Wasser befeuchtet im Sommer, oder an einem warmen Orte schimmeln lassen, bis

[1]) Ann. Chem. Pharm. **143**, 295. [2]) Journ. prakt. Chem. **102**, 111; **103**, 446. [3]) Fresenius' Zeitschr. **11**, 365. [4]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **45**, 1. [5]) Kawalier, Jahresb. Chem. 1852, 683. [6]) Hlasiwetz und Malin, Zeitschr. Chem. 1867, 271. [7]) Simler, Jahresb. Chem. 1861, 923. [8]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1881. [9]) Barth und Senhofer, ibid. **8**, 1884. [10]) Ibid. [11]) Matmoso, ibid. **11**, 140. [12]) Barth und Senhofer, Ann. Chem. Pharm. **164**, 118. [13]) Ibid. **120**, 137. [14]) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1441.

sie zu einem Brei zergangen sind, welche man mit kochendem Wasser auszieht [1]).

Zum Eintritt der Gährung sind die Sporen von *Penicillium glaucum* oder *Aspergillus niger* nöthig [2]). Wittstein empfiehlt Bierhefe zuzusetzen. Derselbe erhielt so aus chinesischen Galläpfeln fast 50 Proc., während ohne Hefe die Ausbeute nur 17 Proc. betrug [3]). 100 Pfund türkische Galläpfel, nach Scheele's Methode behandelt, geben 24 Pfund Gallussäure [4]).

Sie krystallisirt in seideglänzenden Nadeln oder asymmetrischen Prismen, welche ein Molecül Wasser enthalten, das bei 120° entweicht, zusammenziehend säuerlich schmecken und sich bei 12,5° in 130 Theilen und bei 100° in drei Theilen Wasser lösen. In Weingeist ist sie leichter löslich, indem bei 15° sich 27,95 in 100 absolutem und 18,90 in 100 Alkohol von 90 Proc. lösen, während 100 Aether nur 2,5 aufnehmen [5]).

Gallussäure fängt bei über 220° an zu schmelzen und zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und Pyrogallol. Sie oxydirt sich sehr leicht und absorbirt Sauerstoff in alkalischer Lösung, reducirt Fehling's Lösung und die Salze der edlen Metalle. Setzt man sie zu Eisenchlorid, so tritt theilweise Reduction ein, und es entsteht ein schwarzblauer Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit grünlicher Farbe löst. Nach Etti hängt die Färbung wesentlich von der Concentration der Lösungen ab und wechselt zwischen Schwarzblau, Schwarzgrün, Blau, Grünlich und Bräunlichgrün. Ueberschüssige Gallussäure zerstört die Farbe, indem vollständige Reduction zu Ferrochlorid stattfindet; eine Lösung von reinem Eisenvitriol wird bei Luftausschluss daher nicht verändert; aber an der Luft färbt sie sich lasurblau, worauf ein schwarzblauer Niederschlag entsteht, ohne dass die Flüssigkeit sich entfärbt.

Gallussäure reducirt auch in weingeistiger oder alkalischer Lösung Paranitrobenzylchlorid zu Paranitrotoluol. Ebenso wirken Digallussäure und Pyrogallol [6]).

Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure wird sie in Tricarballylsäure, $C_3H_5(CO_2H)_3$, und Isotrichlorglycerinsäure, $CCl_3 . C(OH)_2 . CO_2H$, verwandelt; letztere krystallisirt in Nadeln und wird von Alkalien leicht in Chloroform und Oxalsäure gespalten [7]).

Erhitzt man Gallussäure mit Schwefelsäure, so entsteht Rufigallussäure oder Hexhydroanthrachinon, $C_{14}H_2O_2(OH)_6$, und eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat erzeugt Hydrorufigallussäure, $C_{14}H_8O_5$.

Gallussäure wird nicht von Leimlösung gefällt, wodurch sie von Gerbsäure und anderen Gerbstoffen getrennt werden kann.

[1]) Ann. Chim. Phys. 9, 181. [2]) Tieghem, Zeitschr. Chem. 1868, 222. [3]) Vierteljahrsschr. Pharm. 2, 72. [4]) Steer, Jahresb. Chem. 1856, 482. [5]) Bourgoin, Bull. Soc. Chim. 29, 245. [6]) Pellizzari, Gazz. chem. ital. 14, 481. [7]) Schreder, Ann. Chem. Pharm. 177, 282; siehe auch: Claisen und Antweiler, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1938.

(397) Gallate. Dieselben sind hauptsächlich von Büchner untersucht worden.

Natriumgallat, $C_6H_2(OH)_3CO_2Na + 3H_2O$, entsteht auf Zusatz von alkoholischem Kali zu einer Lösung der Säure in Weingeist als körnig krystallinischer Niederschlag, der aus sehr concentrirter, wässeriger Lösung in gelben, spitzen Blättchen krystallisirt.

Kaliumgallat, $C_6H_2(OH)_3CO_2K + C_6H_2(OH)_3CO_2H + H_2O$, ist ein zartes, krystallinisches Pulver, welches ähnlich wie das Natriumsalz gewonnen wird; das normale Salz ist noch nicht dargestellt worden.

Ammoniumgallat, $C_6H_2(OH)_3CO_2NH_4 + H_2O$, bildet sich beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol und krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln. Kocht man seine wässerige Lösung, so erhält man beim Erkalten das saure Salz, $C_6H_2(OH)_3CO_2NH_4 + C_6H_2(OH)_3CO_2H$, in schönen Krystallen[1]). Es entsteht auch, wenn man trockene Gallussäure mit Ammoniak sättigt, den Ueberschuss im Vacuum abdunsten lässt und den Rückstand aus Wasser krystallirt; es enthält Krystallwasser (Robiquet).

Calciumgallat, $(C_7H_5O_5)_2Ca + 3H_2O$, bildet dünne, aus Nadeln bestehende Krystallkrusten. Fügt man Kalkwasser zu einer Lösung der Säure, so entsteht ein schmutziggrüner Niederschlag.

Baryumgallat, $(C_7H_5O_5)_2Ba + 3H_2O$, erhält man durch Neutralisation der kochenden Säurelösung mit Baryumcarbonat; es krystallisirt in kleinen Blättchen, welche, einmal ausgeschieden, in Wasser sehr schwer löslich sind. Versetzt man die frisch bereitete Lösung mit Barytwasser, so bildet sich ein Niederschlag von $C_7H_2O_5Ba_2 + 5H_2O$, der sich im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch dunkelblau färbt (Hlasiwetz).

Bleigallat. Setzt man Bleizucker zu einer überschüssigen warmen Lösung der Säure, so entsteht ein Niederschlag von $2C_7H_4O_5Pb + H_2O$, der sich in ein glänzendes Krystallpulver verwandelt. Fällt man Gallussäure mit überschüssigem Bleizucker, so entsteht ein flockiger Niederschlag, welcher beim Kochen gelb und krystallinisch wird und die Formel $C_7H_2O_5Pb_2$ hat (Liebig).

Eisengallat. Einen Niederschlag von der schönsten blauen Farbe erhält man, wenn man die Säure zu einem Gemisch von drei Molecülen Ferrosalz und zwei Molecülen Ferrisalz setzt[2]).

Aethylgallat, $2C_6H_2(OH)_3CO_2.C_2H_5 + 5H_2O$, bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure. Es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist

[1]) Etti, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1821. [2]) Barreswill, Compt. rend. 17, 739.

löslich und krystallisirt in schiefen Prismen, die bei 100° ihr Wasser abgeben [1]). In Chloroform ist es wenig löslich und scheidet sich daraus in wasserfreien Krystallen ab [2]). Gegen Eisenchlorid, Silbernitrat verhält es sich wie die freie Säure, und beim Erhitzen zerfällt es in Weingeist und Pyrogallol, wobei noch andere Producte entstehen [3]). Setzt man saures Natriumcarbonat zu seiner wässerigen Lösung, so bilden sich kleine Krystalle von $C_6H_2(OH)_3CO_2 . C_2H_5 + C_6H_2(OH)_2(ONa)CO_2 . C_2H_5$, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind (Ernst und Zwenger). Bleizucker fällt aus der wässerigen Lösung des Esters die Verbindung $[C_6H_2(CO_2 . C_2H_5)O_3]_2Pb_3$ als pulverigen Niederschlag (Schiff).

Triäthylgallussäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2H$. Den Aethylester derselben erhält man durch Erhitzen von Aethylgallat mit Aetzkali, Aethyljodid und Alkohol; aus der weingeistigen Lösung fällt ihn Wasser in glänzenden Nadeln, welche bei 51° schmelzen und durch alkoholisches Kali leicht zersetzt werden; Salzsäure fällt aus dem Product die Triäthylgallussäure als krystallinischen Niederschlag; sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist löslich und scheidet sich daraus in Krystallen ab, welche bei 112° schmelzen [4]).

Triacetogallussäure, $C_6H_2(OC_2H_3O)_3CO_2H$, erhält man durch Kochen von Gallussäure mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid. Sie ist in heissem Wasser schwer löslich, scheidet sich aus Alkohol in kleinen, glänzenden Krystallen ab und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (Schiff).

Bromgallussäure, $C_6HBr(OH)_3CO_2H$, bildet sich beim Zusammenreiben gleicher Molecüle Gallussäure und Brom [5]). Aus der heissen, wässerigen Lösung scheidet sie sich in monoklinen, dem Gyps ähnlichen Krystallen aus; mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine prächtig violette, und mit Ammoniak eine feuerrothe Färbung, welche bald in Braun übergeht.

Dibromgallussäure, $C_6Br_2(OH)_3CO_2H + H_2O$, erhält man, wenn man einen Ueberschuss von Brom anwendet (Grimaux); sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen Blättern oder Nadeln, welche bei 150° schmelzen [6]). Mit Eisenchlorid giebt sie eine schwarzblaue Färbung; feuchtes Silberoxid zerlegt sie unter Bildung von Pyrogallol, Kohlendioxid und Silberbromid, während beim Erhitzen mit Wasser und Kaliumsilbercyanid sie wieder in Gallussäure übergeht [7]):

$$C_6Br_2(OH)_3CO_2H + 2AgCN + 4H_2O =$$
$$C_6H_2(OH)_3CO_2H + 2CO_2 + 2NH_3 + 2AgBr.$$

[1]) Grimaux, Bull. soc. chim. 2, 94. [2]) Ernst und Zwenger, Ann. Chem. Pharm. 159, 28. [3]) Schiff, ibid. 163, 209. [4]) Albrecht und Will, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2098. [5]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 142, 249; Grimaux, Zeitschr. Chem. 1867, 431. [6]) Etti, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1182. [7]) Priwoznik, ibid. 3, 645.

Gallamid, $C_6H_2(OH)_3CO.NH_2$. Diese, auch Gallaminsäure genannte Verbindung entsteht, neben Gallussäure, beim raschen Einkochen einer Lösung von Digallussäure oder Tannin in Ammoniak:

$$\left.\begin{array}{l} {HO \atop HO}>C_6H_2<{OH \atop CO} \\ {HO \atop HO}>C_6H_2<{O \atop CO.OH} \end{array}\right> + NH_3 = {HO \atop HO}>C_6H_2<{OH \atop CO.NH_2} + {HO \atop HO}>C_6H_2<{OH \atop CO.OH}.$$

Um Oxydation zu vermeiden, muss man Ammoniumsulfit zusetzen oder in einer sauerstofffreien Atmosphäre arbeiten [1]).

Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen farblosen Blättern, und zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Gallussäure und Ammoniak.

(398) Digallussäure, Galläpfelgerbsäure oder Tannin, $C_6H_2(OH)_3CO.OC_6H_2(OH)_2CO_2H$. Unter dem Namen Gerbsäuren fasste man eine Reihe von Körpern zusammen, welche das gemeinsam haben, dass sie schwache Säuren sind, einen zusammenziehenden Geschmack haben, mit Eisensalzen schwarzblaue oder dunkelgrüne Verbindungen geben, Leimlösung fällen und mit thierischer Haut sich zu Leder verbinden, auf welchen Eigenschaften ihre Anwendungen in der Technik beruhen. Dieselben stehen grösstentheils in keinem näheren chemischen Zusammenhange; hier ist nur die Galläpfelgerbsäure zu besprechen, deren Constitution sicher erkannt ist.

Wie ihr Name sagt, findet sie sich in den Galläpfeln, von welchen man zwei Arten unterscheidet. Die gewöhnlichen, türkischen oder levantinischen Galläpfel, welche durch den Stich der Gallwespe (*Cynips Gallae tinctoriae*) auf den Sprösslingen von *Quercus lusitanica*, *var. infectoria* und wahrscheinlich anderen Abarten erzeugt werden, und die chinesischen oder japanesischen Galläpfel, welche sich durch den Stich einer Blattlaus (*Aphis chinensis*) an den Blattstielen und jungen Zweigen von *Rhus semialata* bilden. Ausser in diesen Gebilden ist Galläpfelgerbsäure bis jetzt nur im Sumach, den Blättern und Zweigen von *Rhus coriaria* aufgefunden worden [2]).

Stenhouse, welcher fand, dass der Sumachgerbstoff durch verdünnte Schwefelsäure in Gallussäure übergeht, sagt:

„Der Sumach scheint demnach den Galläpfeln näher zu stehen, als irgend eine der anderen adstringirenden Substanzen. Diese Thatsache ist den Türkischrothfärbern hinlänglich bekannt, die schon lange den Sumach als Ersatzmittel für Galläpfel mit Erfolg anwenden."

Um Tannin, wie die Galläpfelgerbsäure gewöhnlich genannt wird, darzustellen, wandte man früher die Methode von Pelouze an und zog gepulverte Galläpfel mit gewöhnlichem, wasser- und weingeisthaltigem Aether aus. Die so erhaltene Lösung schied sich in zwei Schichten, von

[1]) Knop, Jahresb. Chem. 1854, 431; Schiff und Pons, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2591; 18, 487; Etti, ibid. 17, 1820. [2]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 45, 11; Löwe, Fres. Zeitschr. 12, 128.

denen die obere Aether, Wasser, Gallussäure und wenig Gerbsäure enthielt, die untere syrupdicke aber eine Lösung von Gerbsäure in Wasser und Aether war, aus welcher man durch Verdunsten Tannin gewann.

Jetzt wendet man zum Ausziehen ein Gemisch von zwölf Theilen Aether und drei Theilen Alkohol an, setzt zwölf Theile Wasser zum Auszug und destillirt Aether und Weingeist ab. Die rückständige, wässerige Lösung wird filtrirt und eingedampft. Zur weiteren Reinigung löst man das rohe Tannin in Wasser und behandelt die Lösung mit Thierkohle [1]).

Reines Tannin erhält man auch durch Ausziehen von Galläpfeln mit wasserfreiem Aether, dem man 5 Proc. Alkohol zusetzt (Schiff).

Während das nach Pelouze's Methode erhaltene Tannin mehr oder weniger Traubenzucker oder eine Dextrose gebende Substanz enthielt, ist dieses für das nach den neueren Methoden dargestellte nicht der Fall, woraus hervorgeht, dass Tannin kein Glykosid ist und die nach dem älteren Verfahren bereitete Gerbsäure eine Beimischung von Zucker oder einem Glykosid enthielt, wie schon Rochleder vermuthete, und welche durch das Wasser in Lösung gebracht wurden [2]).

Wie schon erwähnt, fand Schiff, dass Gallussäure in Tannin übergeht, wenn man es mit Phosphoroxychlorid erwärmt, oder ihre Lösung mit Arsensäure verdampft. Nach Freda besitzt das nach der letzteren Methode erhaltene Präparat allerdings die charakteristischen Reactionen des Tannins, ist aber nichts weiter als arsensäurehaltige Gallussäure [3]). Wie aber Schiff gezeigt hat, ist dieses nicht der Fall; dem so erhaltenen Tannin hängt Arsensäure allerdings hartnäckig an, und man kann dieselbe nicht vollständig entfernen, ohne dass ein Theil des Productes wieder in Gallussäure übergeht [4]).

Die Constitution des Tannins oder der Digallussäure wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>C_6H_2<\!\begin{matrix}OH\\CO\end{matrix}\!\searrow \\ \qquad\qquad\qquad\quad O> \\ \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>C_6H_2<\!\begin{matrix}\nearrow\\CO.OH.\end{matrix} \end{array}$$

Dieselbe erklärt einfach, dass es durch Aufnahme von Wasser in Gallussäure übergeht, durch Einwirkung von Ammoniak in Gallamid und Gallussäure gespalten, und von Acetanhydrid in Pentaacetyltannin verwandelt wird.

Zu Gunsten dieser Formel spricht ferner, dass, wenn man Monobromcatechusäure mit Kaliumgallat und Alkohol erhitzt, ein Körper entsteht, welcher alle Reactionen des Tannins giebt [5]):

$$C_6H_2(OH)_3CO.OK + BrC_6H_2(OH)_2CO.OH =$$
$$C_6H_2(OH)_3CO.OC_6H_2(OH)_2CO.OH + KBr.$$

[1]) Biedermann, Ber. Entw. chem. Ind., 2. Hälfte, S. 456. [2]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 170, 75. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1576. [4]) Ibid. 13, 454. [5]) Hunt, Chem. News 52, 49.

Tannin ist eine farblose, amorphe Masse, welche beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in glasartigen, glänzenden, leicht zerreiblichen Stücken zurückbleibt und sich, auch in verschlossenen Gefässen, am Licht gelb färbt. Es röthet Lackmus und schmeckt sehr stark zusammenziehend; in Wasser ist es leicht löslich, weniger in absolutem Alkohol und fast nicht in absolutem Aether. Enthält derselbe Wasser, so klumpt sich das Tanninpulver zusammen und zerfliesst, wodurch man im Aether einen Wassergehalt nachweisen kann. Fährt man fort, Wasser in das Glas einzutröpfeln, worin sich die dicke Lösung und darüber die ätherische Schichte befindet, so tritt ein Moment ein, wo sich drei klare Schichten bilden[1]). Dieses findet statt, wenn auf 100 g Tannin 100 ccm Wasser und 150 ccm Aether vorhanden sind; von diesen enthält die unterste Schichte die meiste Gerbsäure, die mittlere etwas Gerbsäure und viel Wasser und die oberste den meisten Aether und wenig Gerbsäure[2]).

Tannin ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroïn, Benzol u. s. w. Seine wässerige Lösung giebt mit Ferrisalzen eine schwarzblaue Färbung und Fällung, wobei theilweise Reduction eintritt (Wackenroder); Eisenvitriol erzeugt in der concentrirten Lösung einen weissen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich an der Luft bläut.

Erhitzt man Tannin, so färbt es sich bei 150° bis 160° dunkel und zerfällt bei 215° in Wasser, Kohlendioxid und Pyrogallol, welche entweichen, während Metagallussäure oder Melangallussäure zurückbleibt, die beim raschen Erhitzen auf 250° ausschliesslich erzeugt wird und eine schwarze, glänzende, amorphe und geschmacklose Masse bildet.

Tannin ist sehr leicht oxydirbar; durch stark ozonisirte Luft wird es vollständig verbrannt, wobei Oxalsäure als Zwischenproduct entsteht (Schönbein); es reducirt die Salze des Kupfers, Silbers, Quecksilbers, Goldes u. s. w. In alkalischer Lösung absorbirt es rasch Sauerstoff, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbt.

Aus seiner wässerigen Lösung wird Tannin durch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Kochsalz, Kaliumchlorid, Kaliumacetat und andere Salze, aber nicht durch Salpeter oder Glaubersalz gefällt. Thierische Haut entzieht es der Lösung vollständig; es fällt Leimlösung, Eiweiss, Alkaloïde und andere organische Körper.

Tannate. Tannin zersetzt kohlensaure Salze und ist eine einbasische Säure, deren amorphe Salze schwer rein zu erhalten sind. Viele derselben sind in Wasser unlösliche Niederschläge, wie die des Bleies, Kupfers, Zinns und Antimons, welche Eigenschaft man zur quantitativen Bestimmung von Gerbsäure benutzt.

Tannin oder auch die es enthaltenden Materialien finden Verwendung in der Medicin, in der Färberei, zur Bereitung von Tinte, zum Klären von Bier und Wein u. s. w. Als Gerbematerial ist es nicht geeignet.

[1]) Bolley, Ann. Chem. Pharm. **115**, 63. [2]) Luboldt, Jahresb. Chem. 1859, 296.

Pentacetyltannin, $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$, erhält man durch einstündiges Kochen mit Acetanhydrid; es ist in Wasser unlöslich und scheidet sich aus kochendem Weingeist in weissen, kugeligen oder warzigen Krystallaggregaten aus, welche bei 137° schmelzen. Seine Lösung wird durch Bleizucker gefällt, aber von Eisenchlorid nicht gefärbt (Schiff).

Kinoïn, $C_{14}H_{12}O_6$, fand Etti im Malabarkino, dem eingetrockneten Safte von *Pterocarpus Marsupium* (§. 387). Es krystallisirt in Prismen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich sind; seine Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Erhitzt man es mit Salzsäure auf 120°, so spaltet es sich in Methylchlorid, Pyrocatechin und Gallussäure:

$$C_{14}H_{12}O_6 + H_2O + HCl = CH_3Cl + C_6H_6O_2 + C_7H_6O_5.$$

Es ist folglich Gallussäurepyrocatechinmethyläther, vielleicht von folgender Constitution:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO.OC_6H_4.OCH_3. \end{matrix}$$

Kinoroth, $C_{28}H_{22}O_{11}$, findet sich ebenfalls im Kino, dessen Gerbstoff es ist und entsteht auch beim Erhitzen von Kinoïn auf 120° bis 130°. Es ist ein rother harzartiger Körper, welcher schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien löslich ist, mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung giebt und Leimlösung fällt. Erhitzt man es auf 160° bis 170°, so schmilzt es unter Abgabe von Wasser und geht in die ebenfalls amorphe, rothe Verbindung $C_{28}H_{20}O_{10}$ über, welche auch entsteht, wenn Kinoroth mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht wird. Bei der trockenen Destillation verkohlt es zum grössten Theil, nebenbei bilden sich Phenol, Pyrocatechin und eine geringe Menge von Anisol oder Guajacol [1]).

(399) Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$. Henry und Garot fanden im Samen des weissen Senfs eine krystallinische, Schwefel und Stickstoff enthaltende Verbindung, welche sie Sulfosinapin nannten [2]) und welche später von Babo und Hirschbrunn als thiocyansaures Sinapin erkannt wurde [3]). Bei einer Wiederholung der Versuche von Henry und Garot erhielten Robiquet und Boutron Charlard einen anderen Körper [4]), welchen Will und Laubenheimer Sinalbin nannten und der durch Myrosin in wässeriger Lösung in saures schwefelsaures Sinapin, Sinalbinsenföl und Traubenzucker gespalten wird (Bd. III, §. 794).

Das Sinapin, welches gewöhnlich zu den Alkaloiden gerechnet wird, ist äusserst zersetzlich, bildet aber beständige Salze.

Thiocyansaures Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, HSCN, erhält man aus dem gepulverten Samen, indem man ihn zuerst mit Aether und kaltem

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1879. 2) Berzelius, Jahresber. 6, 242; 12, 263. 3) Ann. Chem. Pharm. 84, 10. 4) Ibid. 12, 266.

Weingeist auszieht und dann mit Alkohol von 90 Proc. auskocht. Nach dem Erkalten scheidet es sich als ausserordentlich voluminöse, dem schwefelsauren Chinin höchst ähnliche Krystallmasse ab. Aus verdünnten, heissen, wässerigen Lösungen krystallisirt es in grösseren, büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 176° schmelzen [1]) und in kaltem Weingeist und Wasser schwer löslich sind.

Saures schwefelsaures Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5, H_2SO_4 + 2H_2O$, erhält man auf Zusatz von Schwefelsäure zu der heissen, concentrirten Lösung des Thiocyanats; es krystallisirt in rechtwinkeligen Blättchen, reagirt sauer und ist in Wasser leicht löslich.

Neutralisirt man es mit Barytwasser und dampft das Filtrat ein, so erhält man das normale Sulfat als äusserst lösliche Krystallmasse. Durch Baryumnitrat oder Chlorid kann man daraus das salpetersaure und salzsaure Sinapin erhalten, welche in feinen, sehr löslichen Nadeln krystallisiren. Das letztere bildet mit Quecksilberchlorid die Verbindung $C_{16}H_{23}NO_5, HCl + HgCl_2$, welche aus heissem Wasser in glänzenden, dünnen Prismen krystallisirt (Will und Laubenheimer).

Fällt man aus der Lösung des Sulfats die Schwefelsäure vollständig mit Barytwasser aus, so erhält man eine Lösung von Sinapin, welche intensiv gelb gefärbt ist, alkalisch reagirt und die Salze der schweren Metalle fällt. Beim Eindampfen zersetzt sie sich, wobei sie durch Grün und Roth in Braun übergeht und einen unkrystallinischen Rückstand hinterlässt.

Kocht man thiocyansaures Sinapin mit Barytwasser oder Kalilauge, so zerfällt es in Thiocyansäure, Sinapinsäure und eine Base, welche Babo und Hirschbrunn Sinkalin nannten und die später als Cholin (Bd. III, §. 532) erkannt wurde:

$$C_{16}H_{23}NO_5, HSCN + 2H_2O = HSCN + C_{11}H_{12}O_5 + C_{15}H_{15}NO_2$$

Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, erhält man nach Remsen und Coale am besten durch Kochen von Sinapin mit Barytlösung und Zersetzung des gebildeten Niederschlages mit Salzsäure. Sie ist in kaltem Wasser und Weingeist schwer löslich und krystallisirt aus heisser Lösung in gelblichen, durchsichtigen, kleinen Prismen, welche bei 192° schmelzen. Ihre Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft rasch grün, roth und braun. Setzt man absoluten Alkohol zu der frisch bereiteten Lösung des Kaliumsalzes, so scheidet es sich in irisirenden Blättchen aus, welche sich nach dem Entfernen des Weingeistes rasch verändern. Calciumchlorid und Baryumchlorid erzeugen weisse Niederschläge, und Ferrichlorid giebt eine rosenrothe oder schön purpurrothe Fällung, wobei es zum Theil zu Ferrochlorid reducirt wird. Bleisalze fällen die neutrale Lösung der Säure weiss; der Niederschlag färbt sich bald grün und braun, während die durch die Salze des Quecksilbers und Silbers erzeugten farblosen

[1]) Remsen und Coale, Amer. chem. Journ. 6, 50.

Niederschläge sich bald unter Reduction zersetzen. Aus einer Goldlösung fällt sofort das Metall aus.

Das einzige Salz, welches in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte, ist das des Baryums, das man durch Fällen der mit Kali oder Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Baryumchlorid erhält, oder besser durch Kochen der Säure mit Barytwasser bei Luftabschluss; es hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}BaO_5$.

Babo sagt: „Da es nicht leicht ist, ein anderes Salz der Säure in zur Analyse geeignetem Zustande zu erhalten und ich nicht zu viel Material diesen Versuchen opfern konnte, musste die Entscheidung, ob die Säure ein- oder zweibasisch ist, für jetzt unterbleiben."

Diese Frage wurde von Remsen und Coale entschieden; indem sie gewogene Mengen der Säure mit Calciumcarbonat oder Baryumcarbonat erwärmten und die Menge des in Lösung gegangenen Metalls bestimmten, fanden sie, dass die Sinapinsäure einbasisch ist, und das normale Baryumsalz die Formel $(C_{11}H_{11}O_5)_2Ba$ hat.

Das unlösliche Baryumsalz ist demnach eine basische Verbindung, entsprechend den basischen Salicylaten, wonach die Sinapinsäure eine einbasische Oxysäure wäre, was der Fall ist, wie die folgende Verbindung zeigt.

Acetylsinapinsäure, $C_{11}H_{11}(C_2H_3O)O_5$, entsteht durch Kochen der Säure mit Acetanhydrid und bildet in heissem Wasser lösliche Krystalle, welche bei 281° schmelzen.

Erhitzt man Sinapinsäure auf Platinblech, so giebt sie Dämpfe aus, welche wie Weihrauch riechen und auch entstehen, wenn man sie mit Aetzkali schmilzt, wobei sich, neben anderen Producten, etwas Pyrogallol bildet.

Nach Remsen und Coale ist die Sinapinsäure wahrscheinlich Butylengallussäure:

$$C_4H_8{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}{}^{OH}_{CO.OH}.$$

Wenn diese Ansicht richtig ist, so ergeben sich für die Constitution des Sinapins und die seines Thiocyanats folgende Formeln:

$$C_4H_8{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}{}^{OH}_{CO.OC_2H_4N(CH_3)_3OH}.$$

$$C_4H_8{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}{}^{OH}_{CO.OC_2H_4N(CH_3)_3S.CN}.$$

Nimmt man ferner an, dass Sinalbin zwei Molecüle Krystallwasser enthält, so kann es folgende Constitution haben:

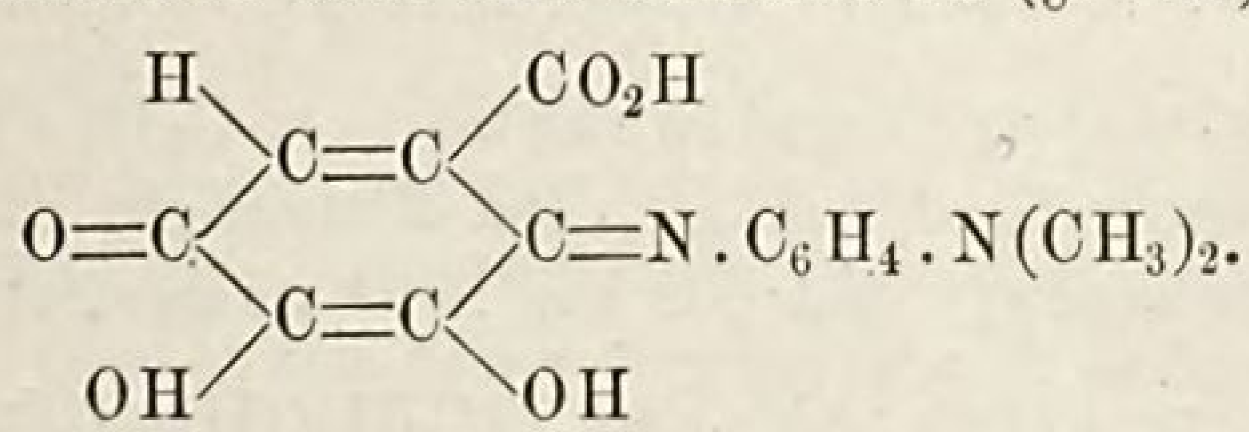
$$C_4H_8{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_2{<}{}^{OC_6H_{11}O_5}_{CO.O.C_2H_4(CH_3)_3NO.SO_2.OC_6H_4.CH_2.NCS}.$$

Gallocyanin. Diesen Farbstoff, welchen Köchlin entdeckt hat, und der auch Solidviolett (*violet solide*) genannt wird, gewinnt man

im Grossen, indem man salzsaures Nitrosodimethylanilin mit Gallussäure oder Tannin in alkoholischer Lösung erhitzt. Es ist ein krystallinischer Körper mit grünem Metallglanz, löst sich leicht in Alkalien und bildet Salze, die gut krystallisiren; das des Anilins bildet kleine grüne Krystalle. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Gallocyanin mit blauer Farbe. Man benutzt es zum Färben von Baumwolle und beim Kattundruck, indem es mit Chromoxid, mit dem das Zeug erst gebeizt wird, einen schön violettblauen Lack bildet. Die Töne, welche es erzeugt, sind so lebhaft wie die des Anilinvioletts, aber viel beständiger gegen Licht, Alkalien und Säuren. Färbt man in Gegenwart von Quercitron oder ähnlicher gelber Farbstoffe, so erhält man dunkelblaue, indigoähnliche Nüancen, welche man bis zum grünsten Blau abändern kann.

Seide und Wolle färbt es direct violettblau; man benutzt es auch als Aetzblau auf Azofarbstoffen, indem man die Wolle in Ponceau oder irgend einer anderen Nüance färbt, dann das Muster in Form eines Gemenges von Solidviolett, Indophenol und einem alkalischen Reductionsmittel aufdruckt, wobei der Azofarbstoff die bekannte Spaltung erleidet, während die blauen Farbstoffe in Leukoverbindungen verwandelt werden, welche in die Faser eindringen und dann an der Luft ein fest haftendes Blau auf rothem Grunde erzeugen [1]).

Gallocyanin gehört zur Classe der Indophenole; eine Analyse desselben ist bis jetzt nicht veröffentlicht. Seiner Bildungsweise nach kommt ihm folgende Constitution oder eine ähnliche zu (§. 188):



Pyrogallocarbonsäure.

(400) Dieselbe entsteht, neben Gallocarbonsäure, $C_6H(OH)_3(CO_2H)_2$, beim Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat auf 130° [2]), einfacher aber, wenn man Pyrogallol mit einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumcarbonat in einem offenen Kölbchen erhitzt [3]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $3\,C_6H_2(OH)_3CO_2H + H_2O$, welche bei 110° wasserfrei werden und vorherrschend einen herben Geschmack haben. Ein Theil löst sich bei 12·5° in 767 Theilen Wasser; in Alkohol ist sie leicht, weniger in Aether löslich. Erhitzt man sie in einem Strome von Wasserstoff, so tritt bei 195°

1) Köchlin, Chem. News 47, 170; Pabst, Bull. Soc. chim. 38, 162; Chemikerzeit. 9, 1444. 2) Senhofer u. Brunner, Monatsh. Chem. 1, 468. 3) Kostanecki, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 3202.

bis 200⁰ allmälig Entwickelung von Kohlendioxid und Schmelzung ein, während in einem Strome von Kohlendioxid sie sich langsam, aber ohne Zersetzung, verflüchtigt.

Ihre wässerige Lösung wird durch sehr verdünntes Eisenchlorid violett, von concentrirtem grünbraun gefärbt; Eisenvitriol giebt zunächst keine Färbung; aber beim Stehen wird die Flüssigkeit violett. Dieselbe Färbung erzeugt concentrirte Schwefelsäure, welche eine Spur von Salpetersäure enthält. Mit Baryt- und Kalkwasser entstehen blaue Fällungen, die anfangs so fein vertheilt sind, dass die Flüssigkeit klar erscheint. Durch starke Kalilauge wird die Säure, namentlich beim Kochen, dunkelbraun gefärbt. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, ertheilt Fehling's Lösung eine grüne Farbe, und beim Erhitzen tritt Reduction ein.

Von der Gallussäure unterscheidet sich die Pyrogallolcarbonsäure scharf dadurch, dass sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 140⁰ keine Spur Rufigallussäure giebt und fast unverändert bleibt; erst beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich unter stürmischer Gasentwickelung.

Pyrogallocarbonate. Von diesen sind folgende charakteristisch.

Calciumpyrogallocarbonat, $(C_7H_5O_5)_2Ca + 4H_2O$, scheidet sich aus den heissen Lösungen in harten, körnigen Krystallmassen aus.

Baryumpyrogallocarbonat, $(C_7H_5O_5)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt aus der heissen Lösung in gelben, harten Prismen.

Basisches Bleipyrogallocarbonat, $C_7H_2Pb_2O_5 + H_2O$, ist ein flockiger, weisser Niederschlag, den Bleizucker in einer wässerigen Lösung der Säure erzeugt und der bei 100⁰ wasserfrei wird.

Aethylpyrogallocarbonat, $2C_6H_2(OH)_3CO_2.C_2H_5 + 3H_2O$, ist nicht in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich, und scheidet sich aus heisser wässeriger Lösung in Krystallen ab, welche über Schwefelsäure oder bei 100⁰, wobei sie anfangen zu sublimiren, wasserfrei werden und dann bei 102⁰ schmelzen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grünbraun.

Triäthylpyrogallocarbonsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2H$. Den Aethylester derselben erhält man durch Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Aetzkali, Aethyljodid und Weingeist. Es ist eine geruchlose, flüchtige Flüssigkeit, welche von alkoholischem Kali leicht zersetzt wird[1]. Die daraus gewonnene Säure ist wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem und Weingeist löslich und krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 100·5⁰ schmelzen. Sie wurde zuerst aus der Triäthyldaphnetinsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3C_2H_2.CO_2H$, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten, wobei sich zugleich ihr Aldehyd,

[1]) Will und Albrecht, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2100.

$C_6H_2(OC_2H_5)_3CHO$, bildet, eine ölige Flüssigkeit, welche nach langem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrt, die bei 70° schmilzt [1].

Phloroglucincarbonsäure.

Dieselbe wurde durch Erhitzen von Phloroglucin mit saurem Kaliumcarbonat und Wasser auf 130° erhalten [2]. Sie bildet nadelförmige Krystalle, welche ein Molecül Wasser enthalten, in kaltem Wasser schwer, leichter in Weingeist, sehr leicht in Aether löslich sind und herbe schmecken. Bei 100° entweicht das Wasser, wobei, wenn auch nur ganz allmälig, Kohlendioxid entweicht. Kocht man sie mit Wasser, so wird sie glatt in Phloroglucin und Kohlendioxid gespalten. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv blau gefärbt, welche Farbe bald in Schmutzigbraun übergeht, und ihre alkalische Lösung bräunt sich an der Luft.

Sättigt man ihre alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoff, so entweicht Kohlendioxid und es entsteht Diäthylphloroglucinäther (§. 114).

Oxyhydrochinoncarbonsäure.

Von derselben kennt man nur die folgenden Derivate:

Triäthyloxyhydrochinoncarbonsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2H$, entsteht durch Oxydation der zwei isomeren Triäthyläsculetinsäuren, $C_6H_2(OC_2H_5)_3C_2H_2.CO_2H$, mit Kaliumpermanganat und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche bei 134° schmelzen. Zugleich bildet sich ihr Aldehyd, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CHO$, der aus Weingeist in prachtvollen Spiessen krystallisirt, welche bei 95° schmelzen.

Trimethyloxyhydrochinoncarbonsäure, $C_6H_2(OCH_3)_3CO_2H$, gleicht der Aethylverbindung und schmilzt bei 108° bis 109° [3].

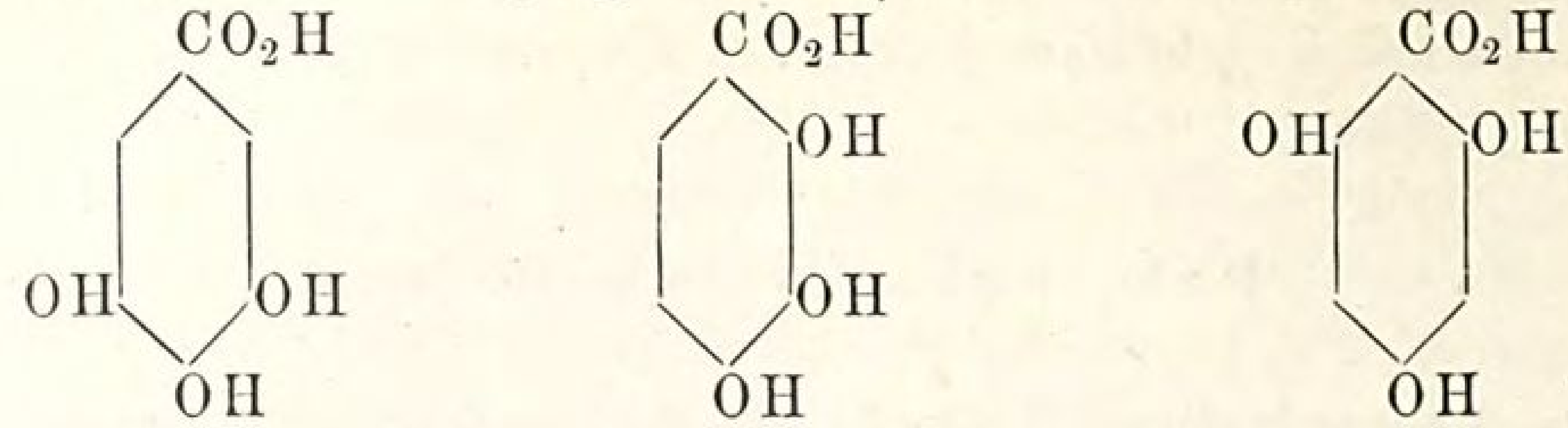
Man fasste diese Verbindungen zuerst als Derivate der Phloroglucincarbonsäure auf. Destillirt man aber die Triäthylverbindung mit Kalk, so entsteht ein Triäthoxybenzol, welches bei 34° schmilzt und daher verschieden vom Triäthyläther des Pyrogallols und des Phloroglucins ist, weshalb es nur der des Oxyhydrochinons sein kann [4].

Constitution der Trioxybenzoësäuren.

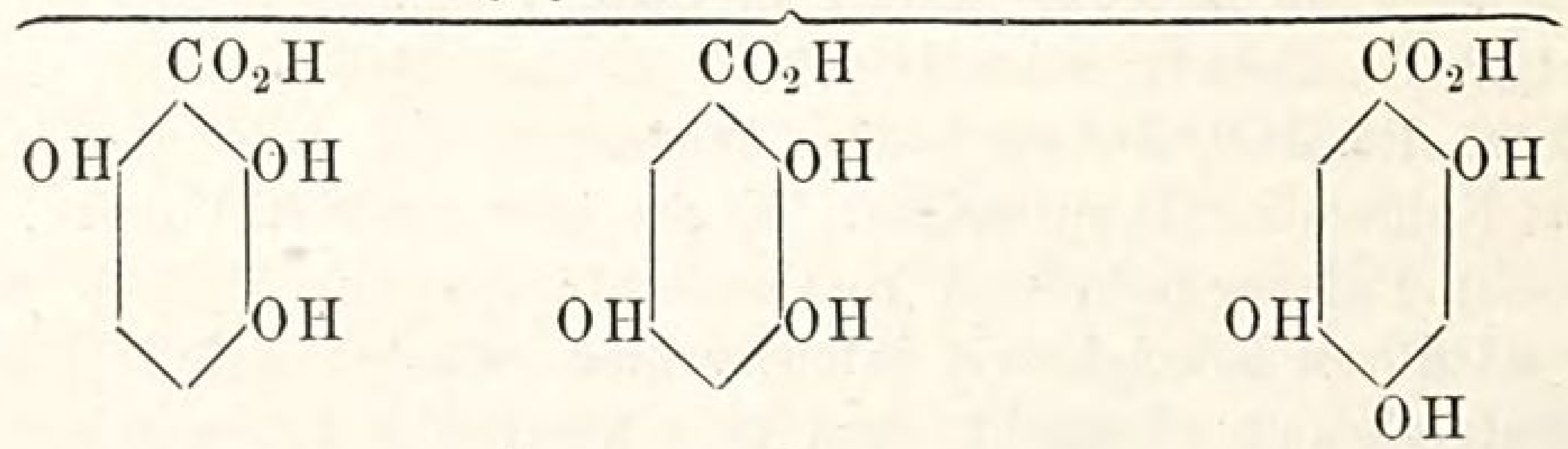
Der Theorie zu Folge sollen sechs existiren, von welchen vier bekannt sind:

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1087. [2] Ibid. **17**, 2103. [3] Will, ibid. **16**, 2112. [4] Will u. Albrecht, ibid. **17**, 2108.

Gallussäure | Pyrogallocarbonsäure | Phloroglucincarbonsäure



Oxyhydrochinoncarbonsäuren



Die Constitution der Gallussäure ist festgestellt durch ihre Bildung aus Bromprotocatechusäure und α-Bromresorcylsäure, wodurch sich auch die des Pyrogallols als benachbartes Trihydroxylbenzol ergiebt, sowie dass im Phloroglucin die Hydroxyle die symmetrische Stellung einnehmen (§. 110). Letzteres kann nur eine Carbonsäure geben, das Pyrogallol aber zwei, was für die Constitution der Pyrogallolcarbonsäure entscheidend ist; dieselbe wird bestätigt durch ihre Bildung aus Daphnetinsäure, in welcher bestimmt ein Hydroxyl sich zum Carboxyl in der Orthostellung befindet.

Die Constitution der Oxyhydrochinonsäure aus Aesculetinsäure ist noch festzustellen.

Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4CO_2H$.

(401) Graf Claude de la Garaye fand 1746 im Extract der Chinarinde einen krystallinischen Absatz [1]), welcher unter dem Namen *Sel essentiel de la Garaye* bekannt wurde. Hermbstädt in Berlin zeigte dann 1785, dass dieses Chinasalz ein Kalksalz ist [2]), worauf Hofmann, Apotheker in Leer, 1790 darin eine eigenthümliche Säure nachwies, welche er Chinasäure nannte [3]) und die Vauquelin 1806 näher untersuchte [4]). Ihre richtige Formel wurde von Liebig [5]) und Woskresensky [6]) festgestellt.

Sie findet sich in den ächten Chinarinden zu etwa 5 bis 8 Proc. an die Alkaloïde und Kalk gebunden. In der falschen *China nova s. surinamensis* (*Buena magnifolia*) konnte Stenhouse nicht die geringste

[1]) Chimie hydraulique, Paris 1746, 114. [2]) Crell's Ann. 2, 115. [3]) Ibid. 2, 314. [4]) Ann. chim. 59, 162. [5]) Ann. Chem. Pharm. 6, 14. [6]) Ibid. 24, 257.

Spur nachweisen [1]; wie aber Hlasiwetz zeigte, kommt sie darin, wenn auch nur in sehr geringer Menge, vor [2]. Zwenger und Siebert fanden sie auch im Kraut der Heidelbeere (*Vaccinium Myrtillus*) [3] und in den Kaffeebohnen [4]. Aus einigen Körben des im Mai gesammelten Heidelbeerkrauts erhielten sie eine Unze, und eine Sorte Javakaffee lieferte 0·3 Proc. Loew entdeckte sie im Wiesenheu [5], das etwa 0·6 Proc. enthält.

Früher wurde Calciumchinat als Nebenproduct bei der Chininfabrikation gewonnen, was bei dem jetzt gebräuchlichen Verfahren nicht mehr der Fall ist [6]. Um dieses Salz darzustellen, behandelt man gepulverte Chinarinde zwei bis drei Tage mit kaltem Wasser, versetzt den Auszug mit wenig Kalkmilch, um Chinagerbsäure und eine kleine Menge von Alkaloïden zu fällen, worauf man das Filtrat zur Syrupdicke eindampft. Das nach einigen Wochen auskrystallisirte Calciumchinat wird durch Umkrystallisiren gereinigt und mit Schwefelsäure oder Oxalsäure zerlegt.

Chinasäure krystallisirt in wasserhellen, harten, monoklinen Prismen oder Tafeln, schmeckt rein und stark sauer, löst sich bei 9° in 2·5 Thln. Wasser, leichter in heissem, weniger in Alkohol und fast nicht in Aether. Sie ist optisch activ; ihre wässerige Lösung dreht nach links.

Beim Erhitzen schmilzt sie bei 161·6° [7], giebt bei höherer Temperatur Wasser ab und verwandelt sich in Chinid, $C_7H_{10}O_5$, welches aus Wasser in salmiakähnlichen Krystallen erhalten wird, die sauer reagiren und mit Basen wieder chinasaure Salze liefern [8]. Dasselbe hat wohl folgende Constitution: $C_6H_7(OH)_4CO.OC_6H_7(OH)_3CO_2H$.

Wird Chinasäure der trockenen Destillation unterworfen, so bilden sich Phenol, Hydrochinon, Pyrocatechin, Benzoësäure und andere Producte [9]. Setzt man Bleidioxid zu ihrer wässerigen Lösung, so entwickelt sich Kohlendioxid, und beim Erhitzen geht die Reaction langsam weiter, indem sich Bleichinat und Hydrochinon bilden [10]:

$$C_7H_{12}O_6 + O = C_6H_6O_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Erhitzt man sie mit Braunstein und Schwefelsäure, so entsteht Chinon, und verdampft man ihre mit Brom versetzte Lösung, so erhält man Protocatechusäure [11], welche auch beim Schmelzen mit Kali [12] oder Natron [13] entsteht, sowie ferner, neben viel Benzoësäure, wenn man Chinasäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° erhitzt [14].

Rauchende Jodwasserstoffsäure reducirt sie bei 120° vollständig zu Benzoësäure [15]:

$$C_7H_{12}O_6 + 2HJ = C_7H_6O_2 + 4H_2O + J_2.$$

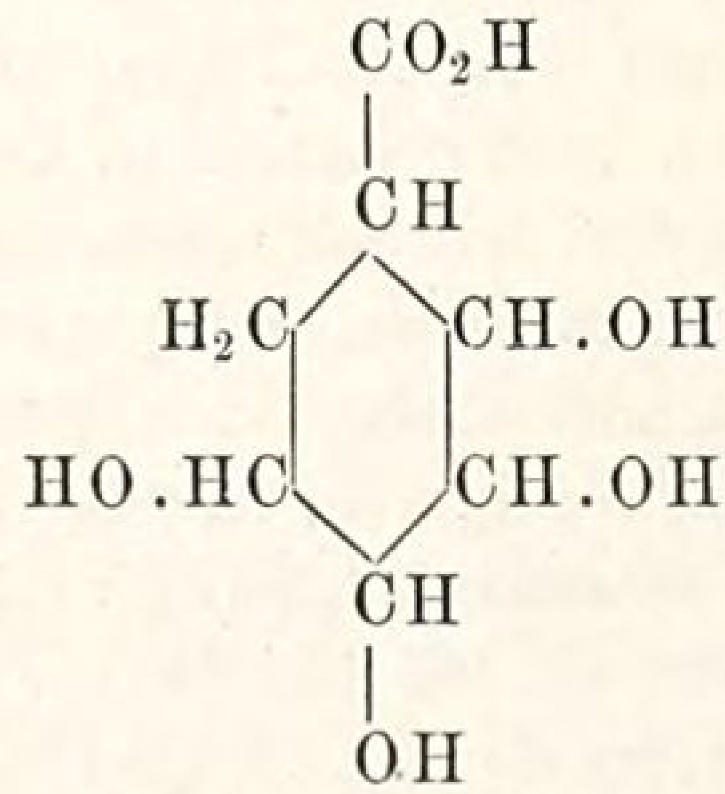
1) Ann. Chem. Pharm. **54**, 100. 2) Ibid. **79**, 144. 3) Ibid. **115**, 108. 4) Ibid. Suppl. **1**, 77. 5) Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 309. 6) Neues Handwörterb. **2**, 532. 7) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **114**, 292. 8) Hesse, ibid. **110**, 335. 9) Wöhler, ibid. **51**, 146. 10) Hesse, ibid. **114**, 292. 11) Hesse, ibid. **200**, 239. 12) Gräbe, ibid. **138**, 203. 13) Hesse, loc. cit. 14) Fittig und Hillebrand, ibid. **193**, 197. 15) Ibid. **125**, 9.

Erhitzt man sie mit concentrirter Salzsäure auf 140° bis 150°, so entstehen Paroxybenzoësäure und Hydrochinon, und in Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen unter Entwickelung von Kohlenoxid und Bildung von Hydrochinondisulfonsäure (Hesse). Phosphorchlorid verwandelt sie in Metachlorbenzoylchlorid (Gräbe):

$$C_7H_{12}O_6 + 5\,PCl_5 = C_7H_4Cl_2O + 5\,POCl_3 + 8\,HCl.$$

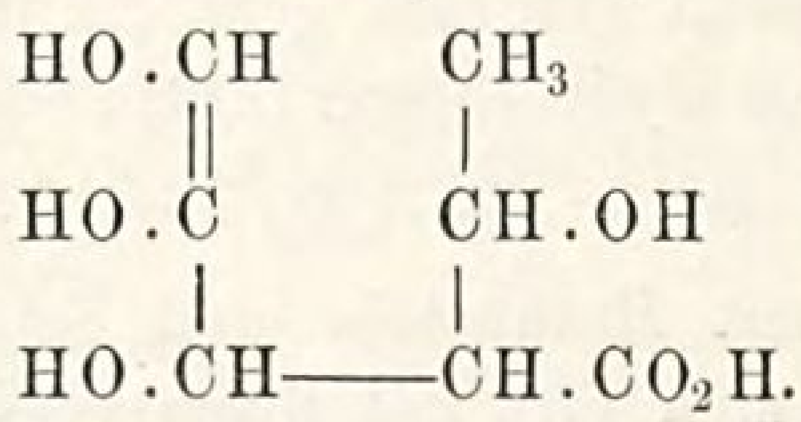
Innerlich genommen, geht sie in Hippursäure über (Lautemann).

Aus dem ganzen Verhalten der Chinasäure geht hervor, dass sie zu den aromatischen Additionsproducten gehört[1]). Sie ist Tetroxyhexhydrobenzoësäure, und da sie optisch activ ist, muss sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, woraus sich folgende Constitution ergiebt:



Hiernach unterscheidet sie sich vom Quercit (§. 117) dadurch, dass sie Carboxyl an der Stelle eines Hydroxyls enthält.

Eine andere Formel hat Lieben aufgestellt, welcher fand, dass die Chinasäure, durch Einwirkung von Jod und Kalilauge, Jodoform liefert, weshalb er annimmt, ihre Constitution müsse durch folgende oder eine ähnliche Formel dargestellt werden[2]):



Chinate. Die Salze der Chinasäure sind meistens leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich und krystallisiren gut. Sie sind von Baup[3]), Woskresensky, Hesse und Clemm[4]) untersucht worden.

Natriumchinat, $C_7H_{11}O_6Na + 2\,H_2O$, krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden rhombischen Prismen.

Das Kalium- und Ammoniumsalz konnte Clemm nicht in Krystallen erhalten; die Lösungen gaben beim Verdunsten über Schwefelsäure einen syrupförmigen Rückstand.

Calciumchinat, $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10\,H_2O$, bildet seideglänzende,

1) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. **146**, 66. 2) Ibid. Suppl. **7**, 232. 3) Ibid. **6**, 1; Ann. chim. phys. [2] **51**, 56. 4) Ann. Chem. Pharm. **110**, 345.

rhombische Blättchen oder lange, concentrisch gruppirte Prismen, welche sich bei 10^0 in sechs Theilen Wasser lösen und in absolutem Alkohol unlöslich sind.

Baryumchinat, $(C_7H_{11}O_6)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt nach Henry und Plisson in spitzen Octoëdern, während Baup es immer in der Form von durch Vereinigung zweier spitzen Pyramiden gebildeter Dodecaëder und Clemm nur als theilweise krystallinische Masse erhielt.

Bleichinat, $(C_7H_{11}O_6)_2Pb$, krystallisirt in leicht löslichen Nadeln; setzt man Ammoniak zu seiner Lösung, so erhält man einen voluminösen, wasserhaltigen Niederschlag, welcher bei 200^0 getrocknet die Formel $C_7H_8O_6Pb_2$ hat.

Silberchinat, $C_7H_{11}O_6Ag$, bildet warzige Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen und am Licht schwärzen.

Kupferchinat, $(C_7H_{11}O_6)_2Cu + 5H_2O$, krystallisirt in hellblauen Blättern.

Basisches Kupferchinat, $C_7H_{10}O_6Cu + 2H_2O$, erhält man durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit überschüssigem Kupferoxid; es bildet schöne, kleine, grüne Krystalle, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Aethylchinat, $C_6H_7(OH)_4CO_2 . C_2H_5$, erhielt Hesse durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz; es ist eine zähflüssige, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Masse, welche stark bitter schmeckt.

Aethyltetracetochinat, $C_6H_7(OCO . CH_3)_4CO . OC_2H_5$, bildet sich beim Kochen des Aethylesters mit Acetanhydrid und krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen; aus Aether scheidet es sich in grossen, rhombischen Krystallen ab, welche bei 135^0 schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren (Fittig und Hillebrand).

Xylolgruppe.

(402) Wie bei Benzol erwähnt wurde, fand Mansfield 1848, dass die Steinkohlennaphta ausser diesem Kohlenwasserstoffe auch seine Homologen enthält (§. 48), von welchen er folgende isolirte (C = 6):

	Siedepunkt
Toluol, $C_{14}H_8$, etwa	113°
Cumol, $C_{18}H_{12}$	143° bis 145°
Cymol, $C_{20}H_{14}$	170° „ 172°

Er fügt hinzu, es sei interessant zu bemerken, „dass das Theeröl die vier einzigen bis jetzt bekannten Glieder der Reihe $C_6 + n(C_2H_2)$ unter seinen Bestandtheilen enthält. Auch scheint es hiernach nicht unwahrscheinlich, dass die in jener Reihe bis jetzt noch stattfindende Lücke (n = 5), worin eine Substanz erwartet werden muss, deren Siedepunkt zwischen dem des Toluols und Cumols liegt, durch einen aus dem Theeröl zu gewinnenden Stoff ausgefüllt werden dürfte“ [1]).

Bald darauf entdeckte Cahours das Xylol (*Xylène*), C_8H_{10} (C = 12), welches bei 128° bis 130° siedet, neben Toluol, im rohen Holzgeist (ξύλον, Holz) [2]), und Völkel fand dieselben Kohlenwasserstoffe im Holztheeröl [3]), worauf Church angab, Xylol sei auch im Steinkohlentheeröl enthalten und siede bei 126·2° [4]). Dagegen konnten Ritthausen [5]) und Hiltenkamp [6]) nur die von Mansfield gefundenen Kohlenwasserstoffe darin nachweisen.

Warren de la Rue und H. Müller zeigten dann, dass das Erdöl von Burmah (*Rangoon-tar*) Benzol und Homologe enthält, welche sie nicht isoliren konnten, aber durch Ueberführung in ihre charakteristischen Nitroverbindungen nachwiesen [7]). Schon vorher hatten Bussenius und Eisenstuck das Steinöl von Sehnde in Hannover untersucht und gefunden, dass es einen neuen Kohlenwasserstoff enthält, den sie Petrol, C_8H_{10}, nannten und dessen Existenz durch seine charakteristische Trinitro-

1) Ann. Chem. Pharm. **69**, 162. 2) Ibid. **74**, 168; **76**, 286. 3) Ibid. **86**, 331. 4) Phil. Mag. [4] **9**, 256. 5) Journ. prakt. Chem. **61**, 74. 6) Ann. Chem. Pharm. **95**, 89. 7) Journ. prakt. Chem. **70**, 300.

verbindung festgestellt wurde [1]), worauf Hugo Müller zeigte, dass der bei 140° siedende Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheers nicht Cumol, sondern Xylol ist, welches auch im Erdöl von Burmah vorkommt, sowie in dem von Sehnde, und dass Trinitropetrol identisch mit Trinitroxylol ist [2]). Trotzdem gab Béchamp später wieder an, das Xylol siede bei 126° bis 130° und neben ihm enthalte die Steinkohlennaphta einen „neuen" bei 139° bis 140° siedenden Kohlenwasserstoff [3]).

Mansfield's Cymol wurde später als ein Gemisch von Trimethylbenzolen erkannt.

Nachdem Fittig und Tollens die wichtige Entdeckung gemacht hatten, dass das synthetisch dargestellte Methylphenyl oder Methylbenzol, wie es später genannt wurde, identisch mit Toluol ist [4]), lag die Vermuthung nahe, dass das Aethylphenyl oder Aethylbenzol mit Xylol identisch sei. Sie fanden aber, dass dem nicht so ist, indem es um 7° niedriger als das letztere siedet und nicht wie dieses eine krystallisirte Trinitroverbindung bildet.

Beilstein untersuchte dann das Xylol genauer; er bestätigte Müller's Beobachtungen vollständig und fand, dass es bei der Oxydation mit Chromsäure die zweibasische Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$, liefert [5]). Zu derselben Zeit stellte Fittig durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Bromtoluol und Methyljodid das Methylbenzyl dar, welches er für identisch mit Xylol hielt [6]). Er fand dann ferner, dass Aethylphenyl leicht zu Benzoësäure oxydirt wird und dass seine Derivate von denen des Xylols vollständig verschieden sind [7]).

Glinzer und Fittig untersuchten hierauf das Methylbenzyl oder, wie sie es jetzt nannten, das Methyltoluol, genauer; bei der Oxydation gab es, wie das Xylol, Terephtalsäure, dagegen zeigten die Trinitroverbindungen nicht übereinstimmende Eigenschaften [8]). Eine weitere Untersuchung der Oxydationsproducte des Xylols ergab dann, dass sich zunächst die der Benzoësäure homologe Toluylsäure bildet [9]), welche auch aus Methyltoluol erhalten wurde; trotzdem erwiesen sich beide Kohlenwasserstoffe als nicht identisch, indem die Eigenschaften ihrer Substitutionsproducte nicht übereinstimmten [10]).

Fittig und Velguth erhielten dann einen dritten isomeren Kohlenwasserstoff, welchen sie Isoxylol nannten, indem sie Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, zu der einbasischen Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$, oxydirten und diese mit Kalk erhitzten. Die Substitutionsproducte ergaben eine so vollkommene Uebereinstimmung mit denen des Xylols, dass man beide Kohlenwasserstoffe für vollständig identisch halten müsste, wenn nicht die Oxydationsproducte total verschieden wären. Das Isoxylol wurde

[1]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 151. [2]) Zeitschr. Chem. 1864, 161. [3]) Compt. rend. **59**, 47. [4]) Ann. Chem. Pharm. **131**, 303. [5]) Ibid. **133**, 32. [6]) Ibid. **133**, 47. [7]) Ibid. **133**, 222. [8]) Ibid. **136**, 303. [9]) Yssel de Schepper u. Beilstein, ibid. **137**, 301. [10]) Fittig, Ahrens u. Mattheides, ibid. **147**, 15.

von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, während Chromsäure es zu der mit Terephtalsäure isomeren Isophtalsäure oxydirte [1]).

Für diese höchst auffallenden, fast kaum glaublichen Thatsachen fand Fittig bald eine sehr einfache Erklärung. Das Xylol entpuppte sich als ein Gemisch von Methyltoluol oder Paraxylol und Isoxylol oder Metaxylol, wie es jetzt genannt wird. Beilstein, welcher es für ein chemisches Individuum hielt, hatte nur die schwer löslichen Substitutionsproducte des Metaxylols und die sich am leichtesten bildenden Oxydationsproducte des Paraxylols rein erhalten [2]).

Das dritte isomere Dimethylbenzol oder Orthoxylol wurde dann ebenfalls künstlich dargestellt und von Jacobsen im Steinkohlentheer aufgefunden [3]).

Nach Fittig kommt in demselben Metaxylol in vorwiegender Menge vor, während Jacobsen in den von ihm untersuchten Proben Xylol 20 bis 25 Proc. Orthoxylol und 10 bis 15 Proc. Paraxylol fand.

Um dieselben zu trennen, schüttelt man das möglichst gereinigte, bei etwa 140° siedende Theerxylol wiederholt mit gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure, wobei sich nur Orthoxylol und Metaxylol lösen. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit Kreide neutralisirt, das Filtrat mit einem schwachen Ueberschuss von Natriumcarbonat versetzt und durch Eindampfen concentrirt. Beim Erkalten scheidet sich Natriumorthoxylolsulfonat in grossen Prismen aus, welche man durch Umkrystallisiren leicht reinigen kann. Aus der Mutterlauge erhält man beim weiteren Eindampfen noch mehr dieses Salzes, während das Metasalz in Lösung bleibt. Durch Erhitzen der Salze mit concentrirter Salzsäure erhält man die reinen Kohlenwasserstoffe.

Der Antheil des rohen Xylols, welcher sich nicht in gewöhnlicher Schwefelsäure löst, wird mit schwach rauchender Schwefelsäure unter Erwärmen geschüttelt, wobei Paraffine zurückbleiben und sich Paraxylolsulfonsäure bildet, welche in verdünnter Schwefelsäure ziemlich schwer löslich ist und durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann (Jacobsen). Durch Zersetzung mit Salzsäure erhält man daraus Paraxylol.

Will man aus dem rohen Xylol nur die Metaverbindung abscheiden, so kocht man längere Zeit mit einem Gemisch von einem Raumtheil concentrirter Salpetersäure und zwei bis drei Raumtheilen Wasser, wobei Orthoxylol und Paraxylol in die entsprechenden Toluylsäuren, $C_6H_4(CH_3)CO_2H$, oder deren Nitroderivate verwandelt werden, während die Metaverbindung kaum angegriffen wird. Wenn sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, destillirt man mit Wasserdampf, schüttelt das übergegangene Oel mit Natronlauge, wäscht mit Wasser, trocknet und destillirt [4]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 1. [2]) Ibid. **153**, 265. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1010. [4]) Fittig u. Velguth, Ann. Chem. Pharm. **148**, 10; Tawildarow, Zeitschr. Chem. 1870, 418; Brückner, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 405.

Um die Mengen der drei Isomeren quantitativ zu bestimmen, kocht man 100 ccm des Rohxylols eine halbe bis eine Stunde unter Umschütteln mit einem Gemisch von 40 ccm Salpetersäure vom specif. Gewichte 1·4 und 60 ccm Wasser, wäscht den nicht angegriffenen Antheil mit Natronlauge und destillirt mit Dampf. Das Destillat wird gemessen und mit 1·5 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wobei das Metaxylol in Lösung geht und die Paraffine zurückbleiben.

Die Menge des Paraxylols findet man, indem man 100 ccm des Rohxylols mit 120 ccm concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang gut durchschüttelt, wobei ein Gemisch von Paraffinen und Paraxylol ungelöst bleibt, welches man mit dem gleichen Raumtheil rauchender Schwefelsäure, welche 20 Procent Trioxid enthält, behandelt, das die Paraffine ungelöst lässt. Man kennt so die Menge der letzteren, des Paraxylols und Metaxylols und der Unterschied giebt die des Orthoxylols.

Levinstein fand so in verschiedenen Sorten von englischem und schottischem Rohxylol [1]):

Paraxylol	3	bis	10	Proc.
Metaxylol	70	„	87	„
Orthoxylol	2	„	15	„
Paraffine	3	„	10	„

Nach Reuter sind diese Trennungsmethoden nicht scharf, da Salpetersäure von obiger Concentration auch Metaxylol angreift, und Paraxylol sich schon in gewöhnlicher Schwefelsäure, wenn auch viel schwieriger als seine Isomeren, löst. Die Widerstandsfähigkeit der Xylole gegen Säuren wird durch einen Gehalt an Paraffinen jedoch erheblich erhöht [2]).

Bringt man ein Gemisch der drei Xylole mit Brom, das ein Procent Jod enthält, zusammen, so gehen sie in Tetrabromxylole, $C_6Br_4(CH_3)_2$, über, welche beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 160° bis 170° glatt in Tetrabromphtalsäuren übergehen:

$$C_6Br_4(CH_3)_2 + 6\,Br_2 + 4\,H_2O = C_6Br_4(CO_2H)_2 + 12\,HBr.$$

Da dieselben sich leicht trennen lassen, so kann man auf diese Weise die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches ermitteln [3]).

Xylole oder Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)_2$.

(403) Orthoxylol (1 : 2) wurde zuerst rein durch Destillation von Paraxylylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$, mit Kalk erhalten [4]); es bildet sich auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Orthobromtoluol und Methyljodid [5]) und wenn man ein erwärmtes Gemisch von Toluol

1) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 444. 2) Ibid. **17**, 2028. 3) Friedel und Crafts, Compt. rend. **101**, 1218. 4) Bieber und Fittig, Ann. Chem. Pharm. **156**, 238. 5) Hübner und Jannasch, ibid. **170**, 117; Reymann, Bull. Soc. chim. **26**, 532.

und Aluminiumchlorid mit Methylchlorid behandelt. Hierbei entsteht zugleich eine kleine Menge von Paraxylol und noch weniger Metaxylol, neben einer grösseren Menge von isomeren Trimethylbenzolen [1]). Ferner hat man es aus Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, erhalten, welches der charakteristische Bestandtheil der spanischen Fliegen ist, und beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid reines Orthoxylol liefert [2]).

Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 142° bis 143° siedet, im Kältegemisch zu Krystallen erstarrt, die bei — 28° schmelzen [3]) und beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure zu Orthotoluylsäure oxydirt wird, während Chromsäurelösung es vollständig verbrennt. Schüttelt man es aber mit einer kochenden Kaliumpermanganatlösung, so erhält man Phtalsäure [4]). Mit kalter Salpeterschwefelsäure liefert es flüssige Nitroderivate, wodurch sich ein einziger Tropfen Orthoxylol von Metaxylol und Paraxylol unterscheiden lässt [5]).

Dihydrorthoxylol oder Cantharen, $C_6H_6(CH_3)_2$. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cantharidin entsteht die Verbindung $C_{10}H_{12}J_2O_3$, welche beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Cantharen übergeht, das bei 134° siedet, nach Campher und Terpentinöl riecht, an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und von verdünnter Salpetersäure zu Orthotoluylsäure oxydirt wird [6]).

Metaxylol (1 : 3) erhält man rein durch Erhitzen von Xylylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$ (Bieber und Fittig), oder der isomeren Mesitylensäure (Fittig und Velguth) mit Kalk und durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Methyljodid und Metajodtoluol [7]). Es siedet bei 139·8° und hat bei 0° das specif. Gewicht 0·8780 und bei 15° 0·8660; beim starken Abkühlen erstarrt es und schmilzt dann bei —54° bis — 53° [8]). Von verdünnter Salpetersäure wird es nur schwierig, selbst beim Kochen, angegriffen; kocht man es aber mehrere Stunden mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·4, welche mit dem anderthalbfachen Raumtheile Wasser verdünnt ist, so erhält man Metatoluylsäure (Reuter), während Chromsäurelösung es zu Isophtalsäure oxydirt, die auch, neben Metatoluylsäure, bei Einwirkung von Kaliumpermanganat entsteht [9]). Wie schon erwähnt, kommt Metaxylol in verschiedenen Steinölen vor; auch in dem vom Kaukasus ist es aufgefunden worden [10]). Charakteristisch für dasselbe ist sein in Weingeist schwer lösliches Trinitroderivat und das durch theilweise Reduction daraus entstehende Nitrodiamidometaxylol (§. 413), welche sich sehr dazu eignen, kleine Mengen von Metaxylol in Steinölen u. s. w. nachzuweisen.

1) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2624. 2) Piccard, ibid. 12, 580. 3) Colson, Ann. chim. phys. [6] 6, 128. 4) Claus u. Pieszcek, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 3083. 5) Jacobsen, ibid. 19, 2518. 6) Piccard, ibid. 19, 1406. 7) Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 192, 200. 8) Colson, loc. cit. 9) Claus u. Burstert, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 3084. 10) Doroschenko, 18, Ref. 662; Markownikow, Ann. Chem. Pharm. 234, 89.

Tetrahydrometaxylol, $C_6H_8(CH_3)_2$, entsteht beim Erhitzen von Camphersäure, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 200° [1]) und ist auch aus Oxycamphersäure erhalten worden, wo Näheres darüber angegeben wird. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 119° siedet und von Salpeterschwefelsäure in Trinitrometaxylol verwandelt wird.

Hexhydrometaxylol, $C_6H_{10}(CH_3)_2$, bildet sich, wenn Camphersäure oder Metaxylol mit Jodwasserstoff auf 280° erhitzt wird. Es kommt auch im Steinöl von Baku (Beilstein und Kurbatow) und in der Harzessenz (Renard) vor, siedet bei 116° bis 120° und giebt mit Salpeterschwefelsäure ebenfalls Trinitrometaxylol [2]).

Paraxylol (1 : 4) erhält man leicht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Methyljodid und Parabromtoluol [3]) oder Paradibrombenzol [4]). Es siedet bei 136° bis 137° und hat bei 19·5° das specif. Gewicht 0·8621; kühlt man es stark ab, so erstarrt es zu rhombischen Prismen von der Gestalt des Schwerspaths [5]), welche bei + 15° schmelzen. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Paratoluylsäure und Chromsäure oder Kaliumpermanganat zu Terephtalsäure.

Paraxylol findet sich neben Metaxylol im Steinöl von Galizien [6]).

Hexydroparaxylol, $C_6H_{10}(CH_3)_2$, entsteht beim Erhitzen von Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, mit Zinkchlorid auf 150° bis 160° und ist eine bei 137·6° siedende Flüssigkeit, welche von Salpeterschwefelsäure in Trinitroparaxylol verwandelt wird [7]).

Substitutionsproducte der Xylole.

(404) Ersetzt man ein Wasserstoffatom der aromatischen Gruppe, so können sechs isomere Verbindungen entstehen. Metaxylol liefert drei, welche man als symmetrisch = s, asymmetrisch = a und benachbart (*vicinus*) = v unterscheidet. Vom Orthoxylol leiten sich zwei ab, asymmetrisch = a und benachbart = v, während Paraxylol nur eine liefert und die daher ohne nähere Bezeichnung bleibt.

Halogensubstitutionsproducte der Xylole.

v-Chlororthoxylol, $C_6H_3(CH_3)_2Cl$ (1 : 2 : 3), bildet sich neben der folgenden Verbindung, wenn man mit 5 Proc. Jod versetztes Orthoxylol bei 0° mit Chlor behandelt. Um die zwei Isomeren zu trennen, führt man sie in die Sulfonsäuren über und zersetzt deren reine Natrium-

1) Wreden, Ann. Chem. Pharm. **187**, 171. 2) Ibid. **187**, 151. 3) Fittig und Glinzer, ibid. **136**, 303. 4) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 753; Jannasch, ibid. **10**, 1356. 5) Jacobsen, ibid. **17**, 2379. 6) Palewski, ibid. **18**, 1915. 7) R. Schiff, ibid. **13**, 1408.

salze durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Das benachbarte Chlororthoxylol ist eine Flüssigkeit, die bei 189·5° siedet.

a-Chlororthoxylol (1 : 2 : 4) siedet bei 191·5° und bleibt, wie sein Isomeres, bei — 20° flüssig [1]).

Durch Oxydation gehen die Chlororthoxylole in die entsprechenden Chlortoluylsäuren und Chlorphtalsäuren über.

Nach Claus und Kautz entsteht nur ein bei 205° siedendes Chlororthoxylol, das bei weiterer Chlorirung folgende Verbindungen liefert [2]):

	Schmelzp.	Siedep.
Dichlororthoxylol, $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$, Krystallmasse	+ 3°	227°
Trichlororthoxylol, $C_6HCl_3(CH_3)_2$, glänzende Nadeln	93°	265°
Tetrachlororthoxylol, $C_6Cl_4(CH_3)_2$, lange Nadeln	215°	—

a-Chlormetaxylol, $C_6H_3(CH_3)_2Cl$ (1 : 3 : 4), entsteht, wenn man Metaxylol in Gegenwart von Jod bei 0° chlorirt; das Rohproduct, welches zwischen 185° und 188° destillirt, wird gereinigt, indem man es in Sulfonsäure und diese in das Natriumsalz oder in Chlormetaxylolsulfonamid, $C_6H_2(SO_2.NH_2)(CH_3)_2Cl$, überführt, welches aus heissem Weingeist in harten, derben, glänzenden Prismen krystallisirt, die bei 195° schmelzen. Durch Erhitzen desselben oder des Natriumsalzes mit Salzsäure erhält man reines Chlormetaxylol, das bei 186·5° siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt. Von Chromsäurelösung wird es zu Chlormetatoluylsäure oxydirt, welche beim Schmelzen mit Aetzkali in Orthohomoparaoxybenzoësäure übergeht [3]).

Chlorparaxylol, $C_6H_3(CH_3)_2Cl$ (1 : 4 : 2), gewinnt man ganz ähnlich wie Chlormetaxylol; es siedet bei 186° und erstarrt in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse, welche bei + 2° schmilzt.

Dichlorparaxylol, $C_6H_2(CH_3)_2Cl$, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in flachen Nadeln oder Blättern, schmilzt bei 71° und siedet bei 221° [4]).

a-Bromorthoxylol, $C_6H_3(CH_3)_2Br$ (1 : 2 : 4), entsteht, ohne Bildung einer isomeren Verbindung, wenn man Orthoxylol in der Kälte mit Brom in Gegenwart von Jod behandelt [5]), und auch langsamer, wenn man mit Brom allein im Dunkeln einwirkt, während im Sonnenlicht sich Orthoxylbromid bildet [6]). Es siedet bei 214·5° und erstarrt unter 0° zu einer langfaserigen, krystallinischen Masse, welche bei — 0·2° schmilzt. Erhitzt man es mit Aethylchlorcarbonat und Natriumamalgam, so entsteht Paraxylylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$.

Bei weiterer Einwirkung von Brom bilden sich folgende Verbindungen (Jacobson):

[1]) Krüger, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1755. [2]) Jacobsen, ibid. 18, 1367. [3]) Ibid. 18, 1760. [4]) Kluge, ibid. 18, 2098. [5]) Jacobsen, ibid. 17, 2372. [6]) Schramm, ibid. 18, 1278.

Festes Dibromorthoxylol, $C_6H_2(CH_3)_2Br_2$ (1 : 2 : 4 : 5), krystallisirt aus heissem Weingeist in grossen, rhombischen Blättern, welche bei 88° schmelzen; es sublimirt leicht in sehr grossen, dünnen Blättern, siedet bei 278° und liefert bei Behandlung mit Natrium und Methyljodid das symmetrische Tetramethylbenzol, $C_6H_2(CH_3)_4$.

Flüssiges Dibromorthoxylol siedet bei 277° und erstarrt in der Kälte zu einer harten Krystallmasse, welche bei + 6·8° schmilzt.

Tetrabromorthoxylol, $C_6(CH_3)_2Br_4$, bildet sich auch, wenn man ein Procent Aluminium in Brom löst und Orthoxylol bei 0° eintropft [1]). Es ist sehr wenig in Weingeist, leicht in Benzol löslich, krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die bei 262° oder nach Blümlein bei 254° bis 255° schmelzen und siedet bei 374° bis 375°.

Tribromorthoxylol konnte Jacobsen nicht rein erhalten.

a-Brommetaxylol, $C_6H_3(CH_3)_2Br$ (1 : 3 : 4), wird wie die Orthoverbindung gewonnen; es ist eine Flüssigkeit, welche bei 203° bis 204° siedet und bei der Oxydation in die entsprechende Bromtoluylsäure übergeht [2]), während bei Einwirkung von Kohlendioxid und Natrium sich Xylylsäure bildet [3]).

s-Brommetaxylol (1 : 3 : 5) wurde aus gebromtem Metaxylidin durch die Diazoreaction erhalten. Es siedet bei 204°, bleibt bei — 20° flüssig und wird von Natrium und Aethylbromid in das symmetrische Dimethyläthylbenzol übergeführt [4]).

α-Dibrommetaxylol, $C_6H_2(CH_3)_2Br_2$, entsteht, wenn man Metaxylol mit überschüssigem Brom unter guter Abkühlung 24 Stunden stehen lässt [5]). Es krystallisirt aus Weingeist in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, siedet bei 255° bis 256° und schmilzt bei 72° [6]).

β-Dibrommetaxylol erhielt Wroblewsky neben seinem Monobromxylol, als eine bei 252° siedende, noch nicht bei — 20° erstarrende Flüssigkeit.

Tetrabrommetaxylol, $C_6(CH_3)_2Br_4$, bildet sich, wenn Metaxylol längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss von Brom stehen bleibt. Es ist in kaltem Weingeist kaum, in siedendem wenig, aber leicht in Benzol löslich und krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 241° schmelzen (Fittig und Bieber).

Bromparaxylol, $C_6H_3(CH_3)_2Br$ (1 : 4 : 2), wurde durch Einwirkung von Brom auf abgekühltes, jodhaltiges Paraxylol erhalten und bildet sich auch, wenn man letzteres mit Brom allein im Dunkeln behandelt (Schramm). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 205·5° siedet und beim

[1]) Blümlein, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2492. [2]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **147**, 31. [3]) Kekulé, ibid. **137**, 186. [4]) Wroblewsky, ibid. **192**, 115. [5]) Fittig, Ahrens u. Mattheides, ibid. **147**, 24. [6]) Fittig und Bieber, ibid. **156**, 236.

starken Abkühlen manchmal erstarrt, häufig aber auch flüssig bleibt, wenn man nicht einen Krystall der festen Verbindung zusetzt, worauf es in Blättern oder Tafeln krystallisirt, welche bei + 9⁰ schmelzen [1]).

Dibromparaxylol, $C_6H_2(CH_3)_2Br_2$ (1:4:2:5), siedet bei 261⁰ und krystallisirt aus Alkohol in grossen Blättern oder flachen Nadeln, welche bei 75·5⁰ schmelzen. Lässt man sie in der Mutterlauge verweilen, so verwandeln sie sich in trikline, durchsichtige Krystalle, welche regulären Octoëdern sehr ähnlich sehen (Jacobsen). Durch Einwirkung von Natrium und Methyljodid geht es in symmetrisches Tetramethylbenzol über [2]).

Ausser dieser Verbindung bildet sich noch ein flüssiges Dibromparaxylol in geringer Menge, welches bei 260⁰ bis 264⁰ siedet und in einer Kältemischung erstarrt.

Ein Tribromparaxylol wurde nicht erhalten, als die erforderliche Menge Brom verwendet wurde, sondern neben den vorhergehenden Verbindungen entstand die folgende:

Tetrabromparaxylol, $C_6(CH_3)_2Br_4$, ist in Weingeist sehr wenig löslich und krystallisirt aus heissem Toluol in langen, feinen Nadeln, welche bei 253⁰ schmelzen.

Nitrosubstitutionsproducte der Xylole.

(405) v-Nitroorthoxylol, $C_6H_3(CH_3)_2NO_2$ (1:2:3), entsteht, neben der folgenden Verbindung, wenn man Orthoxylol in einem Kältegemisch mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt; es ist eine Flüssigkeit, welche bei 245⁰ bis 247⁰ siedet [3]).

a-Nitrorthoxylol (1:2:4) bildet sich fast ausschliesslich bei Anwendung von reiner Salpetersäure und krystallisirt aus Alkohol in langen, hellgelben, glänzenden, spröden Prismen, schmilzt bei 290⁰ und siedet bei 280⁰ [4]).

Dinitrorthoxylol, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2$, entsteht neben der folgenden Verbindung beim anhaltenden Erhitzen von Orthoxylol mit Salpeterschwefelsäure auf 100⁰. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in langen, glänzenden, bei 71⁰ schmelzenden Nadeln.

Trinitrorthoxylol, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$, bildet weisse, glänzende Schuppen, welche bei 178⁰ schmelzen und in Weingeist fast unlöslich sind [5]).

v-Nitrometaxylol (1:3:2) erhält man neben der folgenden Verbindung, wenn man Metaxylol in der Kälte mit Salpeterschwefelsäure

1) Jannasch, Ann. Chem. Pharm. **171**, 82; Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 356. 2) Jannasch, ibid. **10**, 1357. 3) Nölting und Forel, ibid. **18**, 2669. 4) Ibid. **17**, 159. 5) Drossbach, ibid. **19**, 2156.

nitrirt[1]). Rein hat man es aus dem entsprechenden Nitrometaxylidin durch die Diazoreaction erhalten[2]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 225° siedet.

a-Nitrometaxylol (1 : 3 : 4) entsteht vorzugsweise bei der Einwirkung von abgekühlter, reiner Salpetersäure. Es ist eine hellgelbe Flüssigkeit, welche bei 238° siedet und bei — 20° nicht erstarrt[3]).

s-Nitrometaxylol (1 : 3 : 5) erhält man aus Nitro-a-Metaxylidin, indem man es in absolutem Alkohol löst, zwei Molecüle Schwefelsäure zusetzt und dann zur kalt gehaltenen Flüssigkeit so viel einer Aethylnitritlösung fügt, dass dieselbe die doppelte Menge des zur Diazotirung nöthigen Nitrits enthält, um die Bildung der Diazoamidoverbindung zu vermeiden. Nach einiger Zeit erhitzt man zum Sieden, verjagt den Weingeist und destillirt im Dampfstrom.

s-Nitrometaxylol siedet bei 263° und krystallisirt aus Weingeist in grossen, flachen Nadeln, welche bei 74° bis 75° schmelzen[4]).

s-Dinitrometaxylol, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$ (1 : 3 : 4 : 6), entsteht leicht durch Erwärmen von Metaxylol mit rauchender Salpetersäure; es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, grossen, flachen Nadeln oder glänzenden Prismen, welche bei 93° schmelzen[5]).

v-Dinitrometaxylol (1 : 3 : 4 : 2) bildet sich neben seinen Isomeren, wenn man mit Salpeterschwefelsäure unter guter Abkühlung nitrirt; es ist leichter in Weingeist löslich und krystallisirt in schönen, schuppenförmigen Blättern, welche bei 83° schmelzen[6]).

Trinitrometaxylol, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$ (1 : 3 : 2 : 4 : 6). Diese charakteristische Verbindung, welche schon früher erwähnt wurde (§. 402 und 403), entsteht, wenn man Metaxylol oder die vorhergehenden Verbindungen mit Salpeterschwefelsäure erwärmt. Es ist in kaltem Weingeist kaum, in siedendem sehr schwer löslich und krystallisirt in feinen, zuweilen flachen, farblosen Nadeln, welche bei 176° schmelzen[7]).

Nitroparaxylol, $C_6H_3(CH_3)_2NO_2$, erhält man durch Eintröpfeln der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in gut gekühltes Paraxylol. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei 239° siedet und bei — 20° nicht erstarrt[8]).

α-Dinitroparaxylol, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$ (1 : 4 : 2 : 6), entsteht, neben seinen Isomeren, wenn man Paraxylol in kalter, rauchender Salpetersäure löst. Es krystallisirt aus Weingeist in sehr dünnen, glän-

1) Nölting und Forel, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2668. 2) Grevingk, ibid. **17**, 2430. 3) Tawildarow, Zeitschr. Chem. 1870, 418; Harmsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1558. 4) Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. **207**, 91; Thöl, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 359; Nölting und Forel. 5) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **147**, 16; **148**, 5. 6) Grevingk, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2422. 7) Luhmann, Ann. Chem. Pharm. **144**, 276; Fittig, loc. cit.; Grevingk, loc. cit. 8) Jannasch, Ann. Chem. Pharm. **176**, 55; Nölting u. Forel, loc. cit.

zenden, und aus Eisessig in langen, breiten Nadeln, welche bei 124° schmelzen.

β-Dinitroparaxylol (1:4:2:3) ist leichter in Weingeist löslich und krystallisirt beim langsamen Verdampfen in monoklinen Tafeln, welche Kalkspathkrystallen gleichen und bei 93° schmelzen [1]).

Eigenthümlich ist, dass gleiche Molecüle der zwei Nitroxylole eine Doppelverbindung bilden, welche aus Eisessig in prachtvollen klaren, monoklinen Prismen mit Sphenoïdflächen krystallisirt, bei 99·5° schmilzt, und sich aus Essigsäure umkrystallisiren lässt, aber durch Alkohol in ihre Bestandtheile zerlegt wird [2]).

γ-Dinitroparaxylol (1:4:2:5) ist schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist löslich und bildet lange, gelbe, glasglänzende Nadeln, welche bei 147° bis 148° schmelzen [3]).

Die Constitution der drei Isomeren ermittelte Lellmann nach der schon beschriebenen Methode (§. 146), indem er die zwei ersten, die sich am reichlichsten bilden, in die salzsauren Diamine überführte und deren Lösung mit Ammoniumthiocyanat verdampfte, den Rückstand auf 120° erhitzte, dann mit Wasser zerrieb und nach dem Auswaschen in Natronlauge löste und die Lösung mit Bleiacetat erhitzte, wobei die α-Verbindung einen Niederschlag von Bleisulfid gab, die β-Verbindung aber nicht, und demnach ein Orthodiamin ist.

Er stellte sodann das freie α-Diamidoparaxylol dar, das eine krystallinische Masse ist und mit Allylsenföl die Verbindung $C_6H_2(CH_3)_2(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$ bildet, welche in Nädelchen krystallisirt, die bei 112·5° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist folglich ein Metadiamin, und im γ-Dinitroparaxylol müssen daher die Nitroxyle die Parastellung einnehmen.

Trinitroparaxylol, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$ (1:4:2:3:5), entsteht leicht beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure unter schliesslichem gelindem Erwärmen und krystallisirt aus Weingeist in sternförmig vereinigten, blendend weissen Nadeln, welche bei 139° bis 140° schmelzen [4]).

Xylolsulfonsäuren, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$.

(406) Orthoxylolsulfonsäure (1:2:4) entsteht beim Auflösen von Orthoxylol in mässig erwärmter Schwefelsäure. Aus ihrer etwas verdünnten, schwefelsäurehaltigen Lösung krystallisirt sie mit zwei Molecülen Wasser in langen, rechtwinkeligen Tafeln oder derberen, flachen Prismen mit zugeschärften Enden. Ihre Salze krystallisiren sehr schön. Erhitzt man das Kaliumsalz mit Natriumformiat, so entsteht Paraxylylsäure.

[1]) Fittig und Glinzer, Ann. Chem. Pharm. **136**, 307; Fittig, Ahrens und Mattheides, ibid. **147**, 17. [2]) Jannasch u. Stünkel, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1146. [3]) Lellmann, Ann. Chem. Pharm. **228**, 250. [4]) Fittig und Glinzer; Nölting und Geissmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 144.

Natriumorthoxylolsulfonat, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3Na + 5H_2O$, scheidet sich aus seiner ziemlich concentrirten Lösung in flachen Prismen aus, deren Grösse nur durch die des Gefässes begrenzt zu sein scheint und die an der Luft leicht verwittern.

Orthoxylolsulfonchlorid, $C_6H_3(CH_3)_2SO_2Cl$, krystallisirt aus Aether in schönen Prismen, welche bei 51° bis 52° schmelzen.

Orthoxylolsulfonamid, $C_6H_3(CH_3)_2SO_2.NH_2$, scheidet sich aus heissem Weingeist in schönen Prismen ab, die bei 144° schmelzen[1].

a-Metaxylolsulfonsäure (1:3:4) erhält man, neben einer kleinen Menge der isomeren Verbindung, wenn man Metaxylol in Schwefelsäure löst. Auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sie sich in grossen Blättern oder Prismen aus, welche zwei Molecüle Wasser enthalten. Erhitzt man ihr Kaliumsalz mit Natriumformiat, so entsteht Xylylsäure (§. 403).

Natriummetaxylolsulfonat, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3Na$, krystallisirt aus Wasser in Schuppen und aus Weingeist in silberglänzenden Blättchen.

a-Metaxylolsulfonchlorid erstarrt in der Kälte zu einer strahligen Masse oder in Prismen, welche bei 34° schmelzen.

a-Metaxylolsulfonamid krystallisirt aus Wasser in langen, spiessigen Nadeln und schmilzt bei 137°.

v-Metaxylolsulfonsäure (1:3:2) wurde nicht rein dargestellt; ihr Kaliumsalz giebt beim Erhitzen mit Natriumformiat eine isomere Xylylsäure, welche beim Glühen mit Kalk ebenfalls in Kohlendioxid und Metaxylol zerfällt. Ihr Chlorid ist eine ölige Flüssigkeit, und das Amid krystallisirt in Nadeln, welche bei 95° bis 96° schmelzen[2].

Paraxylolsulfonsäure entsteht, wenn man Paraxylol unter mässigem Erwärmen in schwach rauchender Schwefelsäure löst. Sie krystallisirt ebenfalls mit zwei Molecülen Wasser in grossen Blättern oder sehr langen, flachen Prismen.

Natriumparaxylolsulfonat, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3Na + H_2O$, krystallisirt in grossen, flachen, gestreiften Prismen, welche an der Luft nicht verwittern.

Paraxylolsulfonchlorid bildet flache Prismen, die bei 24° bis 26° schmelzen.

Paraxylolsulfonamid ist leicht in Weingeist, schwer in heissem Wasser löslich, aus welchem es in prächtigen, langen Nadeln krystallisirt, die bei 147° bis 148° schmelzen (Jacobsen).

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1010; **11**, 22. [2]) Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 188; loc. cit.

Hydroxylole oder Xylenole, $C_6H_3(CH_3)_2OH$.

(407) Nachdem Dusart, Kekulé und Wurtz gefunden hatten, dass die Sulfonsäuren beim Schmelzen mit Aetzkali in Phenole übergehen, wandte Letzterer diese Reaction auf das Xylol an und wurde „zu dem interessanten Resultate geführt, dass dieser Kohlenwasserstoff zwei unter sich isomere Phenole entstehen lässt, ein festes und ein flüssiges Xylenol“. Nach ihm erklärt sich diese Isomerie leicht durch die verschiedene Stellung der Hydroxyle zu den beiden Methylen. „Uebrigens“, fügt er hinzu, „könnte diese Isomerie selbst für das Xylen existiren, in Folge der verschiedenen Stellung der beiden Seitenketten zur Hauptkette nach Kekulé's schöner Theorie [1].“

Nachdem sich dieses richtig erwiesen und man drei Xylole kennen lernte, ergab sich, dass sechs Xylenole existiren müssen, welche jetzt alle dargestellt worden sind. Vier davon erhielt Jacobsen aus den im Vorhergehenden beschriebenen Sulfonsäuren [2], und die zwei anderen sind aus den Xylidinen durch die Diazoreaction erhalten worden [3]. Dieselben geben, wie das gewöhnliche Phenol, leicht Tribromderivate.

Xylenole kommen auch im Steinkohlentheer vor. Man hat sie zwar nicht isolirt, aber Derivate derselben daraus erhalten (§. 410). Besonders reich an Xylenolen scheint der Theer zu sein, welchen man jetzt als Nebenproduct beim Betriebe der Hohöfen mit Steinkohlen gewinnt, da das daraus erhaltene, zwischen 210° bis 240° siedende Kreosotöl bei der Destillation über glühenden Zinkstaub ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen gab, unter welchen Metaxylol vorherrschte [4].

a-Orthoxylenol (1:2:4) krystallisirt aus heissem Wasser in sehr langen Nadeln, aus stark verdünntem Weingeist in rhombischen Pyramiden, welche bei 62·5° schmelzen [5]; es siedet bei 225°; seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

a-Tribromorthoxylenol, $C_6Br_3(CH_3)_2OH$, krystallisirt aus Weingeist in verfilzten, feinen, schneeweissen Nadeln, welche bei 169° schmelzen.

v-Orthoxylenol (1:2:3) krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, die bei 75° schmelzen. Es siedet bei 218°, und seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid blau, aber von Chlorkalk nicht gefärbt.

a-Metaxylenol (1:3:4) ist nach Jacobsen eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche phenolartig riecht, bei 211·5° siedet und bei —20° sehr dickflüssig wird, ohne zu erstarren. Es sind dieses die

1) Ann. Chem. Pharm. **147**, 372; s. auch Wroblewsky, Zeitschr. Chem. 1868, 232. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 23. 3) Thöl, ibid. **18**, 359, 2561; Nölting u. Forel, ibid. **18**, 2668. 4) Smith, Coutts u. Brothers, Journ. Chem. Soc. 1886, **1**, 17. 5) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 161.

Eigenschaften von Wurtz's flüssigem Xylenol. Wie aber Städel und Hölz fanden, erstarrt das aus reinem a-Metaxylidin dargestellte schon bei der gewöhnlichen Temperatur[1]). Jacobsen fand dann, dass auch sein Präparat beim Abkühlen manchmal krystallisirt; wenn nicht, wird es aber leicht durch Zufügen eines Kryställchens zum Erstarren gebracht[2]). Es bildet schöne, weisse Nadeln, welche bei 26⁰ schmelzen. In Wasser ist es wenig löslich; Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung rein blau und die alkoholische prachtvoll dunkelgrün, welche Farbe auf Zusatz von Wasser ebenfalls in Blau übergeht.

a-Metaxylenylmethyläther, $C_6H_3(CH_3)_2OCH_3$, ist eine Flüssigkeit, welche schwach benzolartig riecht und bei 192⁰ siedet.

a-Metaxylenylacetat, $C_6H_3(CH_3)_2O.CO.CH_3$, ist eine bei 226⁰ siedende Flüssigkeit, die schwach, an Bergamottöl erinnernd, riecht.

	Schmelzpunkt
a-Brommetaxylenol, $C_8H_8Br.OH$, ölige Flüssigkeit . . .	—
a-Dibrommetaxylenol, $C_8H_7Br_2.OH$, feine farblose Nadeln .	73⁰
a-Tribrommetaxylenol, $C_8H_6Br_3.OH$, lange, farblose Nadeln	179⁰

v-Metaxylenol (1:3:2) krystallisirt in seideglänzenden Blättchen oder langen, flachen Nadeln, schmilzt bei 74·5⁰, siedet bei 211⁰ bis 212⁰ und giebt keine Färbung mit Eisenchlorid.

v-Tribrommetaxylenol krystallisirt aus heissem Weingeist in langen, hellgelben Nadeln, welche bei 175⁰ schmelzen.

s-Metaxylenol (1:3:5) wird aus heissem Wasser oder durch Sublimation in prächtig weissen Nadeln erhalten, welche bei 68⁰ schmelzen. Es siedet bei 219·5⁰ und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

s-Tribrommetaxylenol krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in feinen, weissen, bei 166⁰ schmelzenden Nadeln.

Paraxylenol (1:4:2) ist auch aus Paraxylidin erhalten worden[3]); es schmilzt bei 74·5⁰, sublimirt schon bei wenig höherer Temperatur in sehr zarten Nadeln, siedet bei 211·5⁰ und krystallisirt aus heissem Wasser oder sehr verdünntem Weingeist in grossen flachen Nadeln. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung. Das von Wurtz erhaltene feste Xylenol war fast reines Paraxylenol.

	Schmelzpunkt
Monobromparaxylenol, $C_8H_8Br.OH$, farblose, biegsame Nadeln	87⁰
Tribromparaxylenol, $C_8H_6Br_3.OH$, intensiv, goldgelbe Nadeln	175⁰

Auffallend ist die grosse Aehnlichkeit des Paraxylenols mit dem v-Metaxylenol (Jacobsen).

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2921. 2) Ibid. 18, 3463. 3) Nölting, Witt u. Forel, ibid. 18, 2664.

Im ächten Kreosot kommt ein Xylenol vor, welches bei etwa 220° siedet, nicht krystallisirt, und beim Erhitzen mit Kali und Methyljodid einen Methyläther liefert, welcher bei 200° siedet[1]). Dasselbe ist wohl ein Gemisch, das, dem hohen Siedepunkte nach zu schliessen, der grösseren Menge nach aus a-Orthoxylenol besteht[2]).

Durch die Destillation von Aloë mit Kalk erhielt Robiquet eine Flüssigkeit, welche er Aloïsol nannte. Wie Rembold fand, ist dieser Körper ein Gemisch, dessen in Alkalien löslicher Antheil die Zusammensetzung und Eisenschaften eines Xylenols hat[3]).

Dihydroxyxylole, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$.

(408) Homorcin oder Paraxylorcin (1:4:2:6) erhielt Stenhouse aus *Usnea barbata* und *Cladonia rangiferina* und nannte es β-Orcin[4]), welchen Namen er und Groves später in Betaorcinol umänderten. Es ist ein Zersetzungsproduct der in diesen Flechten vorkommenden Barbatinsäure, $C_{19}H_{20}O_7$ [5]). Lamparter gewann es dann auch, neben Orcin, aus *Rocella fuciformis*[6]).

Seine Constitution wurde von Kostanecki festgestellt, welcher es aus α-Nitroparaxylidin erhielt, indem er es zunächst in Nitroxylenol überführte, dieses zu Amidoxylenol reducirte und dann mittelst der Diazoreaction in Paraxylorcin verwandelte[7]).

Es ist in Wasser weniger löslich als Orcin und scheidet sich daraus in tetragonalen Krystallen ab, welche bei 163° schmelzen. Sein Geschmack ist schwach süsslich; es siedet bei 277° bis 280°, wird von Ammoniak an der Luft noch schneller geröthet als Orcin, und Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung hell carmoisinroth, ganz verschieden von dem Purpurroth, das Orcin giebt. Wie letzteres liefert es beim Erhitzen mit Natronlauge und Chloroform eine rothe, schön grün fluorescirende Lösung (Kostanecki).

Nitrosoparaxylorcin, $C_6H(CH_3)_2(OH)O(NOH)$, entsteht durch Einwirkung von Nitrosylsulfat (§. 104) auf eine wässerige Lösung von Paraxylorcin als glänzend orangerother Niederschlag, welcher aus Eisessig in kleinen, glänzenden, rothen Prismen krystallisirt.

Metaxylorcin (1:3:4:6) wurde aus s-Nitro-a-Metaxylidin erhalten. Es ist leicht in Wasser löslich, schmeckt sauer, schmilzt bei 125° und siedet bei 276° bis 279°. Aus Chloroform krystallisirt es in blendend weissen, monosymmetrischen Blättchen, die man auch durch Sublimation erhält und welche sich an ammoniakalischer Luft nicht färben[8]).

[1]) Marasse, Ann. Chem. Pharm. 152, 75; Tiemann und Mendelsohn, Ber. deutsch. chem. Ges. 10. 57. [2]) Nölting, Witt u. Forel, ibid. 18, 2664. [3]) Ann. Chem. Pharm. 138, 186. [4]) Ibid. 68, 104. [5]) Ibid. 203, 285. [6]) Ibid. 134, 243. [7]) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2318. [8]) Pfaff, ibid. 16, 611 und 1135; Kostanecki, loc. cit.

Durch Erhitzen von Chlormetaxylolsulfonsäure mit Aetzkali auf 230° bis 250° erhielt Gundelach ein Dihydroxyxylol, das mit Metaxylorcin identisch sein sollte, da nach Jacobsen die Seitenketten der Sulfonsäure folgende Stellung haben: $CH_3 : CH_3 : Cl : SO_3H = 1:3:4:6$ [1]). Dasselbe krystallisirt in mikroskopischen Prismen, welche ziemlich leicht in Wasser löslich sind, bei 120° schmelzen, und von ammoniakalischer Luft tief roth gefärbt werden [2]). Wahrscheinlich ist diese Verbindung unreines Metaxylorcin.

Die folgenden Dihydroxyxylole sind durch Reduction der Xylochinone erhalten worden:

Paraxylohydrochinon oder Hydrophloron (1:4:2:5) ist leicht in Weingeist, schwer in siedendem Wasser und Benzol löslich und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen oder Tafeln, welche bei 210° schmelzen und in langen Nadeln sublimiren. Es reducirt Silberlösung und wird von Eisenchlorid wieder zu dem Chinon oxydirt. Durch Erhitzen mit Aethylbromid und Kali entsteht der Diäthyläther, $C_8H_8(OC_2H_5)_2$, der glänzende, bei 105° bis 106° schmelzende, wie Pfefferminze riechende Blättchen bildet (Städel und Hölz).

Metaxylohydrochinon (1:3:2:5) sublimirt in Nadeln und schmilzt bei 149°.

Orthoxylohydrochinon (1:2:3:6) krystallisirt aus Wasser in Krusten, welche unter Zersetzung bei 221° schmelzen.

Trihydrooxyxylole.

(409) Trihydroxymetaxylol, $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$, entsteht durch Reduction des Hydroxymetaxylochinons (§. 410) mit schwefliger Säure. Es ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich und krystallisirt in durchsichtigen, farblosen oder gelblichen Tafeln, welche ein Molecül Wasser enthalten, das sie bei 80° abgeben und dann bei 121° bis 122° schmelzen. Erhitzt man es mit Zinkstaub, so wird es zu Metaxylol reducirt. Durch Oxydation geht es leicht wieder in das Chinon über; lässt man die wässerige Lösung an der Luft verdampfen, so krystallisirt das Chinhydron in langen, dem Kaliumpermanganat ähnlichen Nadeln.

Triacetoxymetaxylol, $C_6H(CH_3)_2(O.CO.CH_3)_3$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid und krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, farblosen Prismen, welche bei 99° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung sublimiren.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1762. [2]) Bull. Soc. chim. 28, 343.

Xylochinone, $C_6H_2(CH_3)_2O_2$.

(410) Paraxylochinon (1 : 4 : 2 : 5). Durch Oxydation des zwischen 195⁰ und 220⁰ siedenden rohen Kresols mit Braunstein und Schwefelsäure erhielten Rommier und Bouilhon zwei isomere Chinone, $C_8H_8O_2$, von denen das, welches sich in grösserer Menge bildet und bei 60⁰ bis 62⁰ schmilzt, sie Phloron nannten und das andere, bei 125⁰ schmelzende, Metaphloron[1]. Nach Gorup-Besanez und v. Rad bildet sich Phloron auch bei Oxydation des Holztheerkreosots[2]. Nietzki erhielt dann Paraxylochinon durch Oxydation von rohem Xylidin und Paradiamidoxylol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure und fand, dass dessen Eigenschaften mit denen des Metaphlorons übereinstimmen[3], worauf Carstanjen zeigte, dass das Phloron ein Gemisch von Toluchinon und Paraxylochinon ist, und letzteres beim Erhitzen mit Zinkstaub in Paraxylol übergeht[4]. Am besten erhält man es aus Paraxylidin in derselben Weise, wie Benzochinon aus Anilin[5].

Paraxylochinon ist schwer in Wasser und kaltem Weingeist löslich; aus heissem Alkohol krystallisirt es in prächtigen goldgelben Nadeln, welche bei 123·5⁰ schmelzen und leicht sublimiren.

Orthoxylochinon (1 : 2 : 3 : 6) ist durch Oxydation von v-Orthoxylidin erhalten worden; es ist schwer in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist löslich und sublimirt in schönen gelben Nadeln, die bei 55⁰ schmelzen.

Metaxylochinon (1 : 3 : 2 : 5) entsteht durch Oxydation von v- und s-Metaxylidin und krystallisirt in prächtig gelben, bei 73⁰ schmelzenden Nadeln.

Hydroxymetaxylochinon, $C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$, bildet sich, wenn man Diamidomesitylen, $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$, mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure destillirt. Es krystallisirt aus heissem Wasser oder Aether in schön orangerothen Nadeln, riecht eigenthümlich, dem Benzochinon ähnlich, schmilzt bei 103⁰ und sublimirt sehr leicht in prachtvollen, glänzenden, tief goldgelben Nadeln. Seine wässerige Lösung wird auf Zusatz irgend eines alkalisch reagirenden Körpers augenblicklich prachtvoll rothviolett gefärbt, und diese Reaction ist so empfindlich, dass man die geringsten Spuren des Chinons damit nachweisen kann. Auch unlösliche Carbonate erzeugen diese Färbung; schüttelt man eine Lösung, welche nur 0·1 Proc. enthält, mit Calciumcarbonat, so ist die Färbung so tief, dass die Flüssigkeit in einem Probirröhrchen

[1] Compt. rend. **55**, 214. [2] Zeitschr. Chem. [2] **4**, 560; Ann. Chem. Pharm. **151**, 158. [3] Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 470. [4] Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 421. [5] Nölting und Forel, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2668.

undurchsichtig erscheint. Man kann so in ganz kleinen Mengen Brunnenwasser die Gegenwart von Calciumcarbonat noch scharf erkennen. Freie Kohlensäure ist ohne Einfluss, weshalb das Chinon ein werthvoller Indicator in der Alkalimetrie ist.

Es bildet Salze, welche sich bei Gegenwart von überschüssiger Base an der Luft und beim Erwärmen leicht zersetzen. Das Kaliumsalz, $C_8H_7(OK)O_2$, krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen schwarzen Nadeln, von denen 1 mg noch ein Liter Wasser stark roth färbt[1]).

Amidoderivate der Xylole.

Amidoxylole oder Xylidine, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$.

(411) Mit dem Namen Xylidin bezeichnete Cahours die dem Anilin und Toluidin homologe Base, welche er aus seinem Xylol (§. 402) erhielt, indem er es nitrirte und das Nitroxylol der Reduction unterwarf. Dieselbe war offenbar, wie auch das von Church auf dieselbe Weise gewonnene Xylidin ein Gemisch von Toluidinen und Xylidinen, während das von Deumelandt aus dem bei 140° siedenden Xylol dargestellte Xylidin jedenfalls hauptsächlich aus a-Metaxylidin bestand, wie auch das, welches Hofmann und Martius erhielten, als sie salzsaures Paratoluidin mit Methylalkohol auf 300° erhitzten. Erst nachdem man die drei Xylole im reinen Zustande kannte und daraus die sechs Nitroxylole dargestellt hatte, war man im Stande, auch die sechs Xylidine zu gewinnen.

Im Grossen stellt man ein Gemisch derselben aus Theerxylol dar. Je nach der Reinheit und Zusammensetzung des letzteren wechselt auch die des käuflichen Xylidins. Jetzt findet sich eines im Handel, welches neben gewöhnlichem Metaxylidin bis zu 25 Proc. Paraxylidin enthält[2]).

Man benutzt das Handelsproduct zur Darstellung von Azofarben und von Cumidinen, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, die man durch Erhitzen der Hydrochlorate mit Holzgeist erhält.

v-Orthoxylidin (1:2:3) entsteht auch, wenn man festes Dibromorthoxylol nitrirt, das Nitrodibromorthoxylol zu Dibromxylidin reducirt und letzteres durch Natriumamalgam und Wasser entbromt[3]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 223° siedet; sein Hydrochlorat ist ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt in weissen Nadeln, welche ein Molecül Wasser enthalten. Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich.

[1]) Fittig u. Siepermann, Ann. Chem. Pharm. **180**, 27. [2]) Nölting, Witt und Forel, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2664; Städel und Hölz, ibid. **18**, 2919. [3]) Thöl, ibid. **18**, 2561; Wroblewsky, ibid. **18**, 2904; **19**, 235; Jacobsen, ibid. **18**, 3166.

v-Acetorthoxylid, $C_6H_3(CH_3)_2NH(CO.CH_3)$, krystallisirt aus heissem Benzol in schönen, weissen Nadeln, welche bei 134° schmelzen[1]).

a-Orthoxylidin (1:2:4) schmilzt bei 49° und siedet bei 226°, ist in heissem Wasser ziemlich, in Weingeist leicht löslich und krystallisirt beim schnellen Erstarren oder schneller Abscheidung aus seinen Lösungen in durchsichtigen, glasglänzenden Tafeln, während man es beim Verdunsten seiner Lösung in Petroleumäther in derben, monoklinen Krystallen erhält. Seine wässerige Lösung wird von Chlorkalk nicht gefärbt; die Lösungen seiner Salze färben Fichtenholz intensiv gelb.

Das Hydrochlorat ist leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich und krystallisirt mit einem Molecül Wasser in langen, sehr dünnen Prismen.

a-Acetorthoxylid krystallisirt aus warmem, weingeisthaltigem Wasser in langen, dünnen, glasglänzenden Prismen, welche bei 99° schmelzen.

Durch die Diazoreaction wird die Base in a-Orthoxylenol verwandelt[2]).

v-Metaxylidin (1:3:2) wurde zuerst von Schmitz durch Erhitzen von β-Amidomesitylensäure, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)CO_2H$, mit Kalk erhalten[3]). Grevingk[4]), sowie Nölting und Forel[5]) stellten es dann aus v-Nitrometaxylol dar. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 214° siedet.

Sein Hydrochlorat krystallisirt in dünnen, monoklinen, wasserfreien Blättern, welche in Wasser leicht löslich sind.

v-Acetmetaxylid krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, welche bei 176·8° schmelzen. Beim Erhitzen mit Kalilauge, Schwefelsäure oder Salzsäure im offenen Gefäss wird es fast nicht angegriffen, wohl aber, wenn man es mit letzterer auf 150° erhitzt.

a-Metaxylidin (1:3:4) ist am längsten bekannt und wird daher auch gewöhnliches Metaxylidin genannt. Es bildet sich bei der Destillation von α-Amidomesitylensäure mit Kalk (Schmitz) und durch Reduction von a-Nitrometaxylol[6]). Man erhält es auch leicht aus käuflichem Xylidin, indem man daraus das Chlorhydrat darstellt und dasselbe durch Umkrystallisiren reinigt. Vollständig rein erhält man es, wenn man es erst in das Acetxylid überführt, dieses durch Umkrystallisiren reinigt und es dann mit Schwefelsäure zersetzt. In derselben Weise lassen sich auch die anderen Xylidine leicht rein darstellen. Es ist eine bei 212° siedende Flüssigkeit.

Das Hydrochlorat ist schwer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in wasserfreien rhombischen Tafeln; noch schöner krystallisirt

[1]) Nölting u. Forel, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2668. [2]) Jacobsen, ibid. 17, 159. [3]) Ann. Chem. Pharm. 193, 377. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2422. [5]) Ibid. 18, 2676. [6]) Tawildarow, Zeitschr. Chem. 1870, 418; Nölting und Forel, loc. cit.

das bromwasserstoffsaure Salz, welches prachtvolle Prismen bildet (Städel und Hölz).

a-Acetmetaxylid krystallsirt aus Benzol in prächtigen weissen Nadeln, welche bei 129° schmelzen; Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt herab.

s-Metaxylidin (1:3:5) erhält man durch Reduction des entsprechenden Nitroxylols[1]; es ist eine Flüssigkeit, welche bei 220° siedet. Sein Hydrochlorat krystallisirt in grossen, wasserfreien Nadeln, wie auch das Nitrat, von welchem 100 Theile Wasser bei 13° 4·66 Theile lösen.

s-Acetmetaxylid krystallisirt aus Weingeist in grossen, flachen Nadeln, welche bei 140·5° schmelzen.

Paraxylidin (1:4:2) kann, ausser durch Reduction von Nitroparaxylol[2], auch leicht aus käuflichem Xylidin erhalten werden, indem man es unter Umrühren in so viel rauchende Schwefelsäure einlaufen lässt, dass das darin enthaltene Trioxid gerade hinreicht, die Basen in Sulfonsäuren zu verwandeln, worauf man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und die erkaltete Masse unter Wasser presst, um die Metaxylidinsulfonsäure krystallinisch abzuscheiden. Die Mutterlauge wird mit Kalk neutralisirt, das Filtrat mit Soda gefällt und die Lösung concentrirt, wobei sich Natriumparaxylidinsulfonat in prächtigen, perlmutterglänzenden Blättern ausscheidet, die man durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von dem anhängenden, leicht löslichen Salz der Metaxylidinsulfonsäure befreit. Durch trockene Destillation des Salzes erhält man reines Paraxylidin[3].

Dasselbe ist eine Flüssigkeit, welche bei 215° siedet; sein Hydrochlorat und Nitrat krystallisiren in flachen Nadeln oder grossen Blättern, und das ziemlich schwer lösliche Sulfat bildet kleine Blättchen.

Acetparaxylid krystallisirt aus heissem Wasser oder Toluol in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 139° schmelzen.

Nitroxylidine, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2NO_2$.

(412) s-Nitro-a-Metaxylidin (1:3:4:6) entsteht durch Reduction von s-Dinitrometaxylol mit Ammoniumsulfid und krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in orangerothen Nadeln, während beim Verdunsten der alkoholischen Lösung es sich in intensiv rothen, derben Krystallen ausscheidet, welche bei 123° schmelzen[4].

[1]) Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. **207**, 95; Thöl, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 359; Nölting u. Forel, loc. cit. [2]) Schaumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1537; Nölting und Forel, ibid. **18**, 2680. [3]) Nölting, Witt u. Forel, **18**, 2664. [4]) Fittig, Ahrens u. Mattheides, Ann. Chem. Pharm. **147**, 18.

v-Nitro-a-Metaxylidin (1:3:4:2) ist ebenso aus v-Dinitrometaxylol erhalten worden und bildet schöne, goldgelbe Nadeln, welche bei 78° schmelzen[1]).

a-Nitro-a-Metaxylidin (1:3:4:5). Um dasselbe darzustellen, behandelt man a-Acetmetaxylid mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte und zersetzt das Product durch Erwärmen mit Schwefelsäure, welche mit dem halben Raumtheil Wasser verdünnt ist. Es krystallisirt aus Weingeist in langen, rothen, bei 76° schmelzenden Nadeln[2]). Neben ihm bildet sich auch eine kleine Menge von s-Nitro-a-Metaxylidin (Nölting und Forel).

a-Nitro-s-Metaxylidin (1:3:5:4) erhält man durch Nitriren von s-Metaxylidin mit Salpeterschwefelsäure; es krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 54° schmelzen und sich leicht mit Wasserdampf verflüchtigen (Nölting und Forel).

α-Nitroparaxylidin (1:4:2:6) ist durch Reduction von α-Dinitroparaxylol mit Ammoniumsulfid erhalten worden und krystallisirt aus Weingeist in langen, goldgelben Nadeln, welche bei 96° schmelzen[3]).

β-Nitroparaxylidin konnte nicht erhalten werden, da, wie es scheint, das entsprechende Dinitroparaxylol durch Ammoniumsulfid sofort zu Diamin reducirt wird.

γ-Nitroparaxylidin (1:4:2:5) entsteht durch Nitriren von Paraxylidin mit Salpeterschwefelsäure und bildet bräunlichgelbe, glänzende, in Weingeist leicht lösliche Kryställchen, die bei 142° schmelzen[4]).

Dinitroparaxylidin, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2NH_2$ (5:2:3), entsteht bei längerem Erwärmen von Trinitroparaxylol mit weingeistigem Ammoniak. Es krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln, welche bei 202° bis 203° schmelzen und durch die Diazoreaction in α-Dinitroparaxylol übergehen[5]).

Diamine und Triamine der Xylole, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$.

(413) a-Diamidometaxylol, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$ (1:3:4:5), entsteht durch Reduction von a-Nitro-a-Metaxylidin[6]) und Amidoazo-a-Metaxylol[7]). Es krystallisirt aus heissem Benzol in weissen Blättchen, welche bei 77° bis 78° schmelzen und leicht in Weingeist löslich sind.

1) Grevingk, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2425. 2) Hofmann, ibid. 9, 1295; Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. **207**, 91; Thöl, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 359; Nölting und Forel, ibid. **18**, 2677. 3) Fittig, Ahrens und Mattheides, Ann. Chem. Pharm. **147**, 22. 4) Nölting, Witt u. Forel, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2664. 5) Nölting u. Geissmann, ibid. **19**, 144. 6) Hofmann, ibid. 9, 1298. 7) Nölting und Forel, ibid. **18**, 2683.

s-Diamidometaxylol (1 : 3 : 4 : 6) wurde aus s-Dinitrometaxylol und dem entsprechenden Nitroxylidin erhalten; es sublimirt in weissen, bei 104⁰ schmelzenden Krystallen.

v-Diamidometaxylol (1 : 3 : 4 : 2) sublimirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 64⁰.

Nitrodiamidometaxylol, $C_6H(CH_3)_2(NH_2)_2NO_2$, entsteht durch Reduction von Trinitrometaxylol mit Ammoniumsulfid und wurde zuerst von Bussenius und Eisenstuck als Nitropetroldiamin beschrieben (§. 402). Es ist wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und leicht in Weingeist löslich, aus dem es in zolllangen, prachtvoll glänzenden, rubinrothen Prismen krystallisirt, welche bei 212⁰ bis 213⁰ schmelzen [1]).

Triamidometaxylol, $C_6H(CH_3)_2(NH_2)_3$ (1 : 3 : 2 : 4 : 6), wird durch Reduction von Trinitrometaxylol mit Salzsäure und Zinndichlorid erhalten und krystallisirt in weissen Nadeln, welche sich über 140⁰, ohne zu schmelzen, zersetzen.

Diamidometaxylol enthält die Amidogruppen in der Orthostellung und giebt alle charakteristischen Reactionen der Orthodiamine (Nölting und Forel), die zwei anderen Diamidometaxylole sind Metadiamine und geben daher, wie auch Triamidometaxylol, Azofarbstoffe, wenn man ihre Hydrochlorate mit Natriumnitrit behandelt. Der aus v-Diamidometaxylol färbt Seide rothbraun, derjenige aus s-Diamidometaxylol gelbbraun, während der aus dem Triamin einen ins Graue spielenden Oliventon erzeugt. Mit Diazobenzolsulfonsäure dagegen giebt das v-Diamin einen hellgelbrothen Farbstoff, während der aus dem s-Diamin dunkler und der aus dem Triamin dunkel schwarzroth ist. Auf Seide gefärbt aber zeigen sie das umgekehrte Verhältniss. Der hellste Farbstoff giebt die dunkelste Färbung, dann folgt der aus dem s-Diamin, und der des Triamins färbt fast rein goldgelb [2]).

α-Diamidoparaxylol, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$ (1 : 4 : 2 : 6), sublimirt in weissen Nadeln, welche bei 101·5⁰ bis 102·5⁰ schmelzen; sein Hydrochlorat giebt mit Natriumnitrit einen braunen Farbstoff; mit Diazosalzen liefert es Chrysoïdine, und mit Nitrosodimethylanilin einen dem Toluylenblau (§. 252) analogen Farbstoff.

β-Diamidoparaxylol (1 : 4 : 2 : 3) sublimirt in Nädelchen, die bei 75⁰ schmelzen; sein Hydrochlorat giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung, und auf Zusatz von Natriumnitrit zu seiner Lösung fällt eine Azimidoverbindung (§. 161) aus [3]).

γ-Diamidoparaxylol (1 : 4 : 2 : 5) erhielt Nietzki, als er das aus käuflichem Xylidin dargestellte Amidoazoxylol, $C_6H_3(CH_3)_2.N_2.C_6H_2(CH_3)_2NH_2$, mit Zink und Salzsäure behandelte [4]). Nölting und Forel stellten es

[1]) Fittig u. Velguth, Ann. Chem. Pharm. **148**, 6. [2]) Grevingk, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2442. [3]) Nölting u. Geissmann, ibid. **19**, 144. [3]) Ibid. **13**, 470.

dann aus Amidoazoparaxylol dar und zeigten, dass Nietzki's Verbindung aus Amidoazometaparaxylol besteht[1]). Man erhält es auch durch Reduction von γ-Nitroparaxylidin. Es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwieriger in Benzol löslich, aus welchem es in weissen, bei 146·5° bis 147° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation liefert es Paraxylochinon.

Xylylverbindungen.

(414) Wenn man im Methyl eines Xylols ein Atom Wasserstoff durch andere Elemente oder Radicale ersetzt, so erhält man Verbindungen des einwerthigen Radicals Xylyl, $CH_3.C_6H_4.CH_2$, welches auch Tolyl genannt wird, weil die den Xylylalkoholen, $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$, entsprechenden, einbasischen Säuren, $CH_3.C_6H_4.CO_2H$, die beim Erhitzen mit Kalk in Kohlendioxid und Toluol zerfallen, den Namen Toluylsäuren erhielten. Mit Tolyl hat man aber auch die Atomgruppe C_7H_7 bezeichnet, weshalb die Bezeichnung Xylyl vorzuziehen ist[2]).

Hierdurch tritt aber der Missstand ein, dass die Säuren $(CH_3)_2C_6H_3.CO_2H$ Xylylsäuren genannt wurden, weil sie zu den Xylolen in demselben Verhältniss stehen, wie die Toluylsäuren zum Toluol und die Benzoësäure zum Benzol[3]).

Um Missverständnisse zu vermeiden, hat man daher die Atomgruppe $CH_3.C_6H_4$ Tolyl genannt und die Xylylalkohole nach Kolbe's Nomenclatur auch als Tolylcarbinole bezeichnet[4]). Für die Toluylsäuren ergiebt sich dann der Name Tolylameisensäuren. Im Folgenden sollen jedoch die allgemein gebräuchlichen Namen beibehalten werden.

Chlor wirkt auf siedendes Xylol wie auf Toluol, indem Substitution im Methyl stattfindet. Die zuerst dargestellten Xylylverbindungen wurden aus Theerxylol erhalten. Jetzt hat man sie aus den reinen Kohlenwasserstoffen gewonnen[5]).

Brom wirkt auf die Xylole in der Siedehitze gerade wie Chlor[6]); aber auch im Sonnenlichte findet lebhafte Einwirkung statt, und als erstes Product entstehen Xylylbromide[7]).

Xylylalkohole, $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$.

Orthoxylylalkohol erhielt Raymann durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Orthotolualdehyd, das er aus dem

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2685. [2]) Jahresb. Chem. 1866, 605. [3]) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 137, 186. [4]) Beilstein, Organ. Chem. 1084. [5]) Raymann, Bull. soc. chim. 26, 532; 27, 498; Gundelach, ibid. 26, 43. [6]) Radziszewski u. Wispek, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1743; 18, 1279. [7]) Schramm, ibid. 18, 1272.

Chlorid dargestellt hatte. Er ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 54° schmelzen. Nach Colson, der ihn aus dem Bromid durch Erhitzen mit Wasser darstellte, schmilzt er bei 34·2° und siedet bei 217° [1]).

Metaxylylalkohol wurde aus dem Acetat und aus dem Bromid gewonnen und ist eine schwach riechende, bei 215° siedende Flüssigkeit.

Metaxylyläthyläther, $CH_3.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_5$, ist eine Flüssigkeit, welche bei 202° siedet.

Metaxylylacetat, $CH_3.C_6H_4.CH_2O.CO.CH_3$, erhielt Volrath durch Erhitzen des aus Theerxylol erhaltenen Chlorids mit Silberacetat [2]). Radziszewski und Wispek stellten es dann aus dem reinen Bromid dar. Es ist eine aromatisch, nach Aepfeln riechende Flüssigkeit, welche bei 226° siedet.

Paraxylylalkohol wurde von Cannizzaro durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Paratolualdehyd gewonnen und Toluenylalkohol genannt. Er krystallisirt in weissen Nadeln, welche wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und sich daraus in Oeltröpfchen abscheiden, die zu feinen Nadeln erstarren, schmilzt bei 58·5° bis 59·5° und siedet bei 217°. Chlorwasserstoff verwandelt ihn in das Chlorid, welches eine Flüssigkeit ist [3]).

Paraxylyläthyläther ist eine dem Benzylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit und siedet bei 203° (Radziszewski und Wispek).

Xylylchloride, $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$; dieselben sind farblose Flüssigkeiten.

	Schmelzp.	Siedep.
Orthoxylylchlorid	—	197 bis 199°
Metaxylylchlorid	—	195 „ 196°
Xylylbromide, $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$.		
Orthoxylylbromid, rhombische Prismen . . .	21°	216 „ 217°
Metaxylylbromid, flüssig	—	212 „ 215°
Paraxylylbromid, lange Nadeln	35·5°	218 „ 220°

Xylylamine.

Dieselben sind durch Erhitzen von Xylylchlorid aus Theerxylol erhalten worden [4]) und daher mehr oder weniger reine Metaverbindungen.

Monoxylylamin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$, ist eine ölige, stark nach Häringslake riechende, alkalische Flüssigkeit, welche bei 196°

[1]) Colson, Bull. Soc. chim. **43**, 6; Ann. chim. phys. (6) **6**, 115. [2]) Ann. Chem. Pharm. **144**, 261. [3]) Ibid. **124**, 252. [4]) Jannasch, ibid. **142**, 303; Pieper, ibid. **151**, 129.

siedet; sein Hydrochlorat ist leicht in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in Nadeln.

Dixylylamin, $(CH_3.C_6H_4.CH_2)_2NH$, ist eine ähnliche Flüssigkeit, welche sich über 210° zersetzt; sein chlorwasserstoffsaures Salz bildet weisse Krystallnadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich sind.

Trixylylamin, $(CH_3.C_6H_4.CH_2)_3N$, ist ein farbloses, zähes Oel, das eigenthümlich riecht und schwach alkalisch reagirt. Das Hydrochlorat krystallisirt in lockeren Nadeln, welche nicht in Wasser, schwer in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol löslich sind. Erhitzt man es im Chlorwasserstoffstrom, so zerfällt es in Xylylchlorid und salzsaures Dixylylamin.

Tolualdehyde, $CH_3.C_6H_4.CHO$.

(415) Wie mit Benzol und Toluol bildet Chromylchlorid auch mit den Xylolen Verbindungen, welche von Wasser unter Bildung von Tolualdehyden zersetzt werden [1]:

$$3\,CH_3.C_6H_4CH(OCrCl_2.OH)_2 + 3\,H_2O =$$
$$3\,CH_3.C_6H_4.CHO + 2\,CrO_3 + Cr_2(OH)_6 + 6\,HCl.$$

Orthotolualdehyd wurde zuerst durch Kochen von Orthoxylchlorid mit Wasser und Bleinitrat erhalten und ist eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche wie Bittermandelöl riecht und bei 200° siedet [2].

Metatolualdehyd hat man in ähnlicher Weise aus Metaxylylchlorid erhalten [3]; er riecht ebenfalls bittermandelähnlich und siedet bei 199°. Mit Phenylhydrazin verbindet er sich zu Metaxylidenhydrazin, $CH_3.C_6H_4.CH.N_2H.C_6H_5$, das aus Weingeist in gelblichen, derben Prismen krystallisirt, welche bei 91° schmelzen.

Orthonitrometatolualdehyd, $CH_3.C_6H_3(NO_2)CHO$, entsteht, wenn man den Aldehyd in eine kalte Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure eintropft. Es ist eine gelbliche, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit Natronlauge und Aceton in Methylindigo übergeht [4].

Paratolualdehyd wurde von Cannizzaro durch Destillation eines Gemisches von ameisensaurem und paratoluylsaurem Kalk dargestellt und ist eine pfefferartig riechende, bei 204° siedende Flüssigkeit [5].

[1]) Étard, Ann. chim. phys. [5] 22, 218, 1881; Bornemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1462. [2]) Raymann, Bull. Soc. chim. 27, 498. [3]) Lauth und Grimaux, ibid. 7, 234; Gundelach, ibid. 26, 44. [4]) Meister, Lucius und Brüning, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 817; Bornemann, loc. cit. [5]) Ann. Chem. Pharm. 124, 254.

Toluylsäuren, $C_6H_4<{CH_3 \atop CO_2H}$.

(416) Orthotoluylsäure wurde zuerst von Bieber und Fittig durch Oxydation von Orthoxylol mit verdünnter Salpetersäure erhalten [1]). Sie lässt sich auch leicht aus ihrem Nitril gewinnen, und ihr Aethyläther entsteht durch die Einwirkung von Aethylchlorcarbonat auf ein Gemisch von Natriumamalgam und Orthojodtoluol [2]). Am besten erhält man sie durch Kochen von Phtalid (§. 431) mit Jodwasserstoff und Phosphor [3]):

$$C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>O + 2HJ = C_6H_4<{CH_3 \atop CO.OH} + J_2.$$

Sie krystallisirt in langen, glänzenden Spiessen, welche bei 102° schmelzen, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in Weingeist löslich sind.

Von Chromsäurelösung wird sie vollständig verbrannt, verdünnte Salpetersäure [4]) und alkalische Permanganatlösung [5]) dagegen oxydiren sie zu Phtalsäure.

Calciumorthotoluat, $(C_8H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen Nadeln, welche leicht in Wasser und schwer in Weingeist löslich sind.

Aethylorthotoluat, $C_8H_7O_2.C_2H_5$, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 219·5 siedet [6]).

Orthotoluylchlorid, $CH_3.C_6H_4.COCl$, ist eine Flüssigkeit, welche bei 211° siedet (Ador und Rilliet).

Orthotoluylamid, $CH_3.C_6H_4.CO.NH_2$, krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 138° schmelzen.

Orthotolunitril, $CH_3.C_6H_4.CN$, entsteht bei der Destillation von Kaliumorthoxylolsulfonat mit Kaliumcyanid [7]) und, wenn man Orthotolylsenföl mit Kupferpulver am Rückflusskühler eine Stunde erhitzt [8]). Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 203° bis 204° siedet, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in das Amid, und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° bis 200° in die Säure übergeht.

Chlororthotoluylsäuren, $C_6H_3Cl(CH_3)CO_2H$, werden durch Oxydation der Chlororthoxylole mit verdünnter Salpetersäure erhalten [9]):

1) Ann. Chem. Pharm. **156**, 242. 2) Kekulé, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1007. 3) Gräbe, ibid. **19**, 778. 4) Weith, ibid. **7**, 1057. 5) Piccard, ibid. **12**, 579. 6) Ador und Rilliet, ibid. **12**, 2298. 7) Fittig und Ramsay, Ann. Chem. Pharm. **168**, 246. 8) Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 418. 9) Krüger, ibid. **18**, 1755.

Cl	CH_3	CO_2H		Schmelzpunkt
4 :	2 :	1	derbe Prismen	130°
4 :	1 :	2	derbe Prismen	166°
3 :	2 :	1	Nadeln	154°

α-Bromorthotoluylsäure, $C_6H_3Br(CH_3)CO_2H$ (4 : 1 : 2), bildet sich durch Oxydation von Bromorthoxylol und krystallisirt aus heissem Alkohol in sternförmig vereinigten, flachen Nadeln, welche bei 174° bis 176° schmelzen [1].

β-Bromorthotoluylsäure (3 : 1 : 2) entsteht durch Einwirkung von Brom auf Orthotoluylsäure. Sie ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem schwer, in Weingeist leicht löslich und krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 167° schmelzen [2].

Nitroorthotoluylsäuren, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)CO_2H$. Von diesen bildet sich die erste, neben der zweiten, beim Nitriren von Orthotoluylsäure [3], und neben der dritten, bei der Oxydation von Nitroorthoxylol [4]. Nach Racine entsteht letztere ebenfalls beim Nitriren von Orthotoluylsäure [5].

	NO_2	CH_3	CO_2H		Schmelzpunkt
α)	4 :	1 :	2	Nadeln oder mikroskopische Prismen . .	179°
β)	6 :	1 :	2	Nadeln	145°
γ)	4 :	2 :	1	lange, glänzende Nadeln	152°

Amidorthotoluylsäuren, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)CO_2H$.

	NH_2	CH_3	CO_2H		Schmelzpunkt
α)	4 :	1 :	2	kleine Prismen	196°
β)	6 :	1 :	2	kleine glasglänzende Nadeln	191°
γ)	4 :	2 :	1	lange, flache Nadeln	153°

Die letztere Säure zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlendioxid und Metatoluidin (Jacobsen).

Sulforthotoluylsäure, $C_6H_3(SO_3H)(CH_3)CO_2H$ (1 : 2 : 3), erhält man durch Erhitzen von Orthotoluylsäure mit Schwefelsäure auf 160°; sie bildet eine faserig-krystallinische Masse, welche leicht in Wasser, aber weniger in verdünnter Schwefelsäure löslich ist.

Disulforthotoluylsäure, $C_6H_2(SO_3H)_2(CH_3)CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Orthotoluylsäure mit Dischwefelsäure auf 170° und

[1] Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2372. [2] Jacobsen und Wierss, ibid. 16, 1956. [3] Fittig u. Bieber, Ann. Chem. Pharm. 146, 245; Fittig und Ramsay, ibid. 168, 250; Jacobsen und Wierss, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1956. [4] Jacobsen, ibid. 17, 162. [5] Ibid. 18, 3450.

bildet mikroskopische, in Wasser äusserst lösliche Nadeln (Jacobsen und Wierss).

Parasulfaminorthotoluylsäure, $C_6H_3(SO_2 . NH_2)(CH_3)CO_2H$ (4 : 2 : 1), bildet sich neben der folgenden Verbindung durch Oxydation von Orthoxylolsulfamid mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat. Sie ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in schönen, langen Nadeln, welche bei 217^0 schmelzen. Ihr Kaliumsalz krystallisirt in grossen, derben Rhomboëdern.

Metasulfaminorthotoluylsäure (4 : 1 : 2) ist in heissem Wasser weniger löslich als die isomere Säure und bildet lange, spröde Nadeln, die bei 243^0 schmelzen. Ihr Kaliumsalz ist äusserst löslich und wird nur nach längerem Stehen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure krystallinisch [1]).

(417) Metatoluylsäure entsteht bei der Oxydation von Metaxylol mit Salpetersäure [2]) oder Kaliumpermanganat [3]). Richter stellte sie aus Orthonitrobromtoluol dar, indem er es durch Erhitzen mit Kaliumcyanid und Weingeist in Brommetatolunitril überführte (§. 316) und die daraus gewonnene Säure mit Natriumamalgam und Wasser behandelte [4]). Auch aus Mesitylen oder symmetrischem Trimethylbenzol ist sie gewonnen worden, indem man es zu Uvitinsäure, $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$, oxydirte und deren Calciumsalz mit der Hälfte seines Gewichtes gelöschten Kalks über den Schmelzpunkt des Bleies erhitzte [5]).

Um sie darzustellen, erhitzt man Metaxylol mit einem Gemisch von einem Raumtheil Salpetersäure und zwei Raumtheilen Wasser ein bis zwei Tage auf 130^0 bis 150^0 und destillirt das Product mit Wasserdampf, wobei Isophtalsäure und Nitroverbindungen zurückbleiben (Brückner).

Metatoluylsäure ist in Wasser leichter löslich als ihre Isomeren und krystallisirt beim raschen Erkalten der Lösung in langen, feinen Nadeln, während man beim langsamen Verdunsten klare, gut ausgebildete Prismen erhält. Sie schmilzt bei 108^0 bis 109^0 und sublimirt leicht.

Calciummetatoluat, $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3 H_2O$, krystallisirt in Büscheln von glänzenden Nadeln, ähnlich wie Calciumbenzoat.

Aethylmetatoluat, $C_8H_7O_2 . C_2H_5$, ist eine bei 224·5^0 bis 226·5^0 siedende Flüssigkeit [6]).

Metatoluylchlorid siedet bei 218^0 (Ador und Rilliet).

Metatolunitril, $C_6H_4(CH_3)CN$, hat man durch Erhitzen von Metatolylsenföl mit Kupferpulver erhalten, als eine dem Benzonitril

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 38. [2]) Ahrens, Zeitschr. Chem. 1869, 106; Tawildarow, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 410; Brückner, ibid. **9**, 405. [3]) Schrötter, Kekulé's Org. Chem. **3**, 701. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 424. [5]) Böttinger und Ramsay, ibid. **9**, 405. [6]) Ador u. Rilliet, ibid. **12**, 2300.

ähnlich riechende Flüssigkeit, welche durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° bis 200° in Metatoluylsäure übergeht [1]).

Chlormetatoluylsäure, $C_6H_3Cl(CH_3)CO_2H$ (4 : 3 : 1), entsteht beim Kochen von a-Chlormetaxylol mit Chromsäurelösung [2]), sowie, wenn man in der Amidometatoluylsäure das Amid durch Chlor ersetzt [3]). Sie ist sehr schwer in Wasser löslich und sublimirt in blendend weissen Nadeln, welche bei 209° bis 210° schmelzen.

α-Brommetatoluylsäure, $C_6H_3Br(CH_3)CO_2H$ (4 : 3 : 1), bildet sich bei der Oxydation von Brommetaxylol [4]) und α-Bromisocymol [5]), sowie neben der folgenden Verbindung beim Bromiren der Metatoluylsäure [6]). Sie scheidet sich aus heissem Alkohol als Krystallpulver oder in kleinen, derben Prismen ab, welche bei 209° bis 210° schmelzen.

β-Brommetatoluylsäure (4 : 1 : 3), entsteht auch durch Oxydation von β-Bromisocymol und scheidet sich aus heissem Eisessig als schwach glänzendes, krystallinisches, bei 152° bis 153° schmelzendes Pulver aus [7]).

Nitrometatoluylsäuren, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)CO_2H$. Von diesen sind die zwei ersten durch Nitriren von Metatoluylsäure [8]), die beiden anderen durch Oxydation der entsprechenden Nitrometaxylole [9]) und die dritte auch durch Oxydation von Nitroisocymol [10]) erhalten worden:

	NO_2	CH_3	CO_2H		Schmelzp.
α)	4	1	3	Derbe Prismen	219°
β)	3	1	3	Derbe Prismen	182°
γ)	6	1	3	Glänzende Nadeln oder krystallin. Pulver .	214°
δ)	5	1	3	Seideglänzende Nadeln	167°

Amidometatoluylsäuren, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)CO_2H$, hat man durch Reduction der drei ersten Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure erhalten:

	NH_2	CH_3	CO_2H		Schmelzp.
α)	4	1	3	Schöne, lange, dünne, farblose Blätter . .	172°
β)	2	1	3	Kleine, flache Prismen	132°
γ)	6	1	3	Lange Nadeln	167°

a-Sulfaminmetatoluylsäure, $C_6H_3(SO_2 . NH_2)(CH_3)CO_2H$ (4 : 3 : 1), entsteht durch Oxydation von a-Metaxylolsulfamid mit Chrom-

1) Weith u. Landolt, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 719. 2) Volrath, Ann. Chem. Pharm. 144, 266; Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1760. 3) Beilstein und Krüsler, Ann. Chem. Pharm. 144, 181. 4) Fittig, Ahrens und Mattheides, ibid. 147, 32. 5) Kelbe, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 39. 6) Jacobsen, ibid. 14, 2351. 7) Kelbe u. Czarnomski, Ann. Chem. Pharm. 235, 291. 8) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2353. 9) Kreusler u. Beilstein, loc. cit.; Remsen u. Kuhara, Amer. chem. Journ. 3, 424; Thöl, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 359. 10) Kelbe und Warth, Ann. Chem. Pharm. 221, 161.

säurelösung oder Kaliumpermanganat und krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 254° schmelzen [1]).

v-Sulfaminmetatoluylsäure (2:3:1), ist durch Oxydation von v-Metaxylsulfamid erhalten worden und bildet Krystalle, welche bei 202° bis 203° schmelzen (Jacobsen).

(418) Paratoluylsäure wurde schon 1847 von Noad durch Oxydation von Cymol, $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$, mit Salpetersäure erhalten [2]); ebenso entsteht sie aus anderen Kohlenwasserstoffen, welche zwei Seitenketten in der Parastellung enthalten, wie Paramethyläthylbenzol [3]), Paraxylol [4]) u. s. w. Letzteres ist auch durch Einwirkung von Kaliumpermanganat [5]) und von Chromylchlorid [6]) in die Säure verwandelt worden. Terpentinöl und seine Isomeren, welche als Dihydrocymole zu betrachten sind, sowie auch verschiedene Derivate derselben [7]) werden ebenfalls von verdünnter Salpetersäure zu Paratoluylsäure oxydirt. Synthetisch erhielt sie Kekulé durch Einwirkung von Kohlendioxid auf ein Gemisch von Natrium und Parabrombenzol [8]), während Wurtz unter Anwendung von Aethylchlorcarbonat den Aethylester darstellte [9]). Andere Synthesen ergeben sich aus dem schon früher Erwähnten (§. 22).

Um sie darzustellen, geht man vom Cymol aus, welches im Römisch-Kümmelöl enthalten ist, und das man leicht aus Campher gewinnen kann. Man erhitzt es längere Zeit am Rückflusskühler mit einem Gemisch von einem Raumtheil Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·38 und vier Raumtheilen Wasser, neutralisirt dann mit Natron und kocht, um unangegriffenes Cymol und Nitroproducte zu verflüchtigen, worauf man mit Salzsäure fällt und den Niederschlag durch Kochen mit Zinn und Salzsäure von Nitroparatoluylsäure u. s. w. befreit. Das Product enthält immer Terephtalsäure, welche beim Behandeln mit Wasser zurückbleibt. Zur vollständigen Reinigung wird die Paratoluylsäure schliesslich mit Dampf destillirt [10]).

Sie krystallisirt in Nadeln, welche schwer in kaltem, leichter in heissem, und sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind, schmilzt bei 180° und siedet bei 274° bis 275° [11]). Mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig, und durch Oxydation geht sie in Terephtalsäure über.

Ihre Salze sind meistens in Wasser löslich.

Calciumparatoluat, $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt aus

1) Iles und Remsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1044; **11**, 229 u. 88; Jacobsen, ibid. **11**, 895; Coale und Remsen, Amer. chem. Journ. **3**, 205. 2) Ann. Chem. Pharm. **63**, 287. 3) Jannasch und Dieckmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1514. 4) Yssel de Schepper und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. **137**, 306. 5) Berthelot, Bull. soc. chim. **7**, 134. 6) Carstanjen, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 635. 7) Hirzel, Zeitschr. Chem. 1866, 205; Mielk, Ann. Chem. Pharm. **180**, 49; Hempel, ibid. **180**, 74; Köbig, ibid. **195**, 106. 8) Ibid. **137**, 184. 9) Ibid. Suppl. **7**, 127. 10) Dittmar und Kekulé, ibid. **162**, 339; Brückner, ibid. **205**, 113. 11) Fischli, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 615.

heissem Wasser in blendend weissen Nadeln, welche dem Calciumbenzoat gleichen.

Methylparatoluat, $C_8H_7O_2 . CH_3$, bildet schöne Krystalle, welche sehr angenehm, durchdringend riechen; es schmilzt bei 32° und siedet bei 217° (Fischli).

Aethylparatoluat, $C_8H_7O_2 . C_2H_5$, ist eine Flüssigkeit, welche dem Aethylbenzoat ähnlich riecht, etwas bitter schmeckt und bei 228° siedet (Noad).

Phenylparatoluat, $C_8H_7O_2 . C_6H_5$. Wenn man Paratoluylchlorid mit Natriumsalicylat erhitzt, so entsteht eine zähe, terpentinähnliche Masse von Paratoluylsalicylsäure, $CH_3 . C_6H_4CO . OC_6H_4 . CO_2H$, die bei der Destillation in Kohlendioxid und Phenylparatoluat zerfällt, das weisse, perlmutterglänzende, nach Geranium riechende Blättchen bildet, welche bei 71° bis 72° schmelzen [1]).

Paratoluylchlorid, $CH_3 . C_6H_4 . COCl$, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 218° siedet [2]).

Paratoluamid, $CH_3 . C_6H_4 . CO . NH_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Blättchen, welche bei 151° schmelzen (Fischli).

Paratoluylamidoessigsäure, $CH_3 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . CO_2H$, welche auch Tolursäure genannt wird, tritt nach dem Genuss von Paratoluylsäure im Harn auf. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in perlglänzenden Blättchen oder rhombischen Tafeln, welche bei 160° bis 165° schmelzen und beim längeren Kochen mit Salzsäure in Paratoluylsäure und Amidoessigsäure zerfallen [3]).

Nach dem Genuss von Theerxylol fanden Schultzen und Naunyn eine Tolursäure im Urin, welche nicht krystallirt, sondern nur als farblose Flüssigkeit erhalten wurde [4]). Dieselbe ist wohl die Metaverbindung oder besteht vorzugsweise daraus.

Paratolunitril, $CH_3 . C_6H_4 . CN$, erhält man am besten durch Destillation von Paratoluylsäure mit Kaliumthiocyanat (§. 308). Es ist eine stark lichtbrechende, dem Benzonitril ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 217·8° siedet und bei niedriger Temperatur zu einer Masse erstarrt, die bei 28·5° schmilzt [5]).

Chlorparatoluylsäure, $C_6H_3Cl(CH_3)CO_2H$ (3 : 4 : 1), entsteht durch Oxydation von Chlorcymol, $C_6H_3Cl(CH_3)C_3H_7$, mit verdünnter

[1]) Kraut, Chem. Centralbl. 1859, 84. [2]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. **108**, 316; Brückner, ibid. **205**, 114; Ador u. Rilliet, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 2298. [3]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. **98**, 360. [4]) Zeitschr. Chem. 1868, 29. [5]) Paternò und Pisati, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 441; siehe auch Volrath, Zeitschr. Chem. 1866, 489; Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **142**, 126; Merz, Zeitschr. Chem. 1868, 33; Weith, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 421.

Salpetersäure[1]). Sie ist schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in grossen Blättern, welche bei 194° bis 196° schmelzen.

α-Bromparatoluylsäure, $C_6H_3Br(CH_3)CO_2H$ (3 : 4 : 1), ist durch Oxydation von Orthobromcymol[2]), Bromäthylmethylbenzol[3]) und Bromparaxylol[4]) erhalten worden, und entsteht auch, wenn man Paratoluylsäure mit trockenem Brom stehen lässt[5]). Sie ist in kaltem Wasser fast nicht, in heissem Wasser wenig, in Weingeist leicht löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 204° schmelzen.

β-Bromparatoluylsäure, welche durch Oxydation von Metabromcymol entsteht, krystallisirt aus Weingeist in bei 196° schmelzenden Blättchen[6]).

Dibromparatoluylsäure, $C_6H_2Br_2(CH_3)CO_2H$ (3 : 6 : 4 : 1), bildet sich durch Oxydation des festen Dibromparaxylols mit Chromtrioxid in essigsaurer Lösung. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus Weingeist in sternförmig vereinigten Nadeln, welche bei 195° schmelzen[7]).

Jodparatoluylsäure, $C_6H_3J(CH_3)CO_2H$, erhielt Griess neben Amidoparatoluylsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die unten erwähnte Diazoamidotoluylsäure; sie ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in zarten, weissen Blättchen oder Nadeln.

α-Nitroparatoluylsäure, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)CO_2H$ (3 : 4 : 1), entsteht bei Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Cymol[8]) und Paratoluylsäure[9]). Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Weingeist löslich, aus welchem sie in hellgelben, monoklinen Prismen krystallisirt, die bei 189° bis 190° schmelzen.

β-Nitroparatoluylsäure (2 : 4 : 1) bildet sich bei Oxydation des flüssigen Nitrocymols mit Chromsäurelösung (Landolph, Fittica). Sie ist kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser und ziemlich schwer in Alkohol löslich und krystallisirt in kleinen Blättchen oder Nadeln, welche beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimiren. Nach Widman und Bladin besteht das sogenannte flüssige Nitrocymol überwiegend aus Paratolylmethylketon[10]); die daraus erhaltene Säure ist vielleicht gar keine Nitrotoluylsäure.

[1]) Kekulé und Fleischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1090; v. Gerichten, ibid. 10, 1250; 11, 368. [2]) Landolph, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 268; Fittica, Ann. Chem. Pharm. 172, 312. [3]) Morse und Remsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 225. [4]) Jannasch und Dieckmann, Ann. Chem. Pharm. 171, 83. [5]) Brückner, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 407. [6]) Kelbe u. Koschnitzky, ibid. 19, 1730. [7]) Schultz, ibid. 18, 1762. [8]) Noad, Ann. Chem. Pharm. 63, 297; Ahrens, Zeitschr. Chem. 1869, 102; Landolph, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 936; Fittica, ibid. 6, 938. [9]) Ann. Chem. Pharm. 168, 250. [10]) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 584.

β-Nitroparatolunitril, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)CN$, erhält man aus der Diazoverbindung des Metanitroparatoluidins durch Erhitzen mit Kaliumcuprocyanid; es schmilzt bei 99° bis 100° [1]).

α-Amidoparatoluylsäure, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)CO_2H$ (3 : 4 : 1), ist im Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in haarfeinen Nadeln, welche bei 164° bis 165° schmelzen (Ahrens). Durch Einwirkung von Stickstofftrioxid auf ihre alkoholische Lösung entsteht Diazoamidotoluylsäure, $CO_2H.C_6H_3(CH_3)NH.N{=}NC_6H_3(CH_3)CO_2H$, welche gelbe mikroskopische Prismen bildet, die in Wasser und Weingeist unlöslich sind und von den Haloïdwasserstoffsäuren unter Bildung substituirter Toluylsäuren zerlegt werden [2]).

Sulfoparatoluylsäure, $C_6H_3(SO_3H)(CH_3)CO_2H$ (2 : 1 : 4), ist durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Paratoluylsäure [3]), sowie durch Oxydation von Thiocymol, $C_6H_3(SH)(CH_3)C_3H_7$ [4]) und Cymolorthosulfonsäure [5]) erhalten worden. Sie krystallisirt in luftbeständigen Blättchen, die zwei Molecüle Wasser enthalten.

Sulfaminparatoluylsäure, $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CH_3)CO_2H$, bildet sich durch Oxydation von Paraxylolsulfamid [6]) oder Cymolsulfamid [7]) und krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 167° schmelzen [8]).

Oxytolualdehyde, $C_6H_4(OH)(CH_3)COH$.

(419) Dieselben entstehen, wenn man die Kresole mit Natronlauge und Chloroform erhitzt, wobei Homosalicylaldehyde entstehen, welche mit Wasserdampf flüchtig sind. Orthokresol und Metakresol bilden dabei noch Homologe des Parabenzaldehyds, welche sich nicht mit Dampf verflüchtigen; aus Parakresol entsteht eine solche Verbindung nicht, da bei der Chloroformreaction die Aldehydgruppe stets in die Ortho- oder Parastellung zum Hydroxyl tritt [9]).

Parahomosalicylaldehyd oder Orthooxymetatolualdehyd ($COH : OH : CH_3$ = 1 : 2 : 5) ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in sechsseitigen perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 56° schmelzen. Er siedet bei

[1]) Leukart, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 174. [2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **117**, 58. [3]) Fischli, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 615. [4]) Flesch, ibid. **6**, 478; Bechler, Journ. prakt. Chem. [2] **8**, 170. [5]) Remsen und Burney, Amer. chem. Journ. **2**, 405; Baur und Meyer, Ann. Chem. Pharm. **220**, 18. [6]) Noad, ibid. **63**, 297; Ahrens, Zeitschr. Chem. 1869, 102; Landolph, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 936; Fittica, ibid. **6**, 938. [7]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 250. [8]) Iles und Remsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 230; Hall und Remsen, ibid. **12**, 1433. [9]) Tiemann u. Schotten, ibid. **11**, 770.

217^0 bis 218^0, riecht stark, fast widerwärtig aromatisch und giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

Wirkt man mit Wasser und Natriumamalgam auf ihn ein, so geht er in Homosaligenin oder Orthooxylmetaxylylalkohol, $C_6H_3(OH)(CH_3)CH_2.OH$, über, welcher aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 105^0 schmelzen und mit Eisenchlorid, wie Saligenin, eine tiefblaue Färbung geben.

Orthohomosalicylaldehyd oder Orthooxymetatolualdehyd (1 : 2 : 3) ist eine ölige Flüssigkeit, welche nach Salicylaldehyd und zugleich Bittermandelöl riecht, beim Erkalten zu Krystallen erstarrt, welche bei 17^0 schmelzen und mit Eisenchlorid eine bläuliche Färbung geben.

Metahomosalicylaldehyd oder Orthooxyparatolualdehyd (1 : 2 : 4) bildet Krystalle, welche bei 54^0 schmelzen und angenehm aromatisch riechen. Er siedet bei 222^0 bis 223^0 und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Orthohomoparoxybenzaldehyd oder Paraoxymetatolylaldehyd (1 : 4 : 3) krystallisirt aus heissem Wasser in spitzen, schiefen Prismen, die, dem Gyps ähnlich, häufig schwalbenschwanzförmige Zwillinge bilden, bei 115^0 schmelzen und mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung geben.

Metahomoparooxybenzaldehyd oder Parooxyorthotolualdehyd (1 : 4 : 2) krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 110^0 und giebt mit Eisenchlorid eine hell rosarothe Färbung.

Menyanthol, C_8H_8O. Im Bitterklee (*Menyanthes trifoliata*) kommt Menyanthin, $C_{30}H_{46}O_{14}$, vor, ein amorpher Körper, welcher intensiv bitter schmeckt und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker und Menyanthol zerfällt. Dasselbe ist eine nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, welche ammoniakalische Silberlösung reducirt und sich an der Luft oder beim Schmelzen mit Aetzkali in eine krystallinische Säure verwandelt[1]. Vielleicht ist es identisch mit Orthohomosalicylaldehyd.

Oxytoluylsäuren, $C_6H_3(OH)(CH_3)CO_2H$.

(420) Nachdem Kolbe und Lautemann gefunden hatten, dass durch Einwirkung von Kohlendioxid auf ein Gemisch von Phenol und Natrium sich Salicylsäure bildet, stellten sie aus Kresol, das bei 120^0 siedet, die homologe Kresotinsäure dar[2]. Als man dann erkannte, dass drei Kresole existiren, erhielt man aus derselben die drei isomeren Kresotin-

[1]) Kromayer, Jahresb. Chem. 1861, 749. [2]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 203.

säuren[1]), welche wegen ihrer Aehnlichkeit mit Salicylsäure auch Homosalicylsäuren genannt werden, und die, wie Ihle gezeigt hat, sich auch der ersteren analog bilden, wenn man Kohlendioxid über die erhitzten Natriumkresate leitet[2]). Dieselben, sowie die anderen Oxytoluylsäuren, von welchen alle zehn bekannt sind, entstehen ferner durch ähnliche Reactionen, wie man sie zur Darstellung der Oxybenzoësäuren und anderer Oxysäuren benutzt (§. 24).

Durch Erhitzen mit Aetzkali und Methyljodid liefern sie die Dimethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)CO_2.CH_3$, aus denen man durch Verseifen die Methyloxytoluylsäuren, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)CO_2H$, erhält[3]).

Im Folgenden bedeuten die Zahlen in Klammern die Stellung der Seitenketten in der Reihenfolge, $CO_2H : OH : CH_3$.

Parahomosalicylsäure, α-Kresotinsäure oder a-Orthooxymetatoluylsäure (1 : 2 : 5) entsteht, ausser den oben erwähnten Reactionen, beim Schmelzen von β-Metaxylenol[4]) oder β-Brommetatoluylsäure[5]) mit Aetzkali, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die bei 172° schmelzende Amidometatoluylsäure[6]) und beim Erhitzen von Parakresol mit Tetrachlormethan und Aetznatron[7]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in sehr langen Nadeln oder rhombischen Prismen, welche bei 151° schmelzen und sich leicht mit Wasserdampf verflüchtigen. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv violettblau gefärbt; erhitzt man sie mit Salzsäure auf 180°, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Parakresol, während, wenn man ihr Calciumsalz mit Kalk destillirt, sich auffallender Weise Orthokresol bildet (Jacobsen).

Methylparahomosalicylsäure bildet lange, dünne, bei 67° schmelzende Nadeln.

Orthohomosalicylsäure, β-Kresotinsäure oder v-Orthooxymetatoluylsäure (1 : 2 : 3) wird auch beim Schmelzen von v-Sulfaminmetatoluylsäure mit Aetzkali[8]) und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die bei 132° schmelzende Amidometatoluylsäure erhalten (Jacobsen). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln, welche bei 163° bis 164° schmelzen; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 210° zerfällt sie in Orthokresol und Kohlendioxid; Eisenchlorid färbt ihre wässerige Lösung tief violett.

Methylorthohomosalicylsäure krystallisirt in federförmig verzweigten Nadeln und schmilzt bei 81°.

a-Metahomosalicylsäure, γ-Kresotinsäure oder Orthooxyparatoluylsäure (1 : 2 : 4) erhält man auch beim Schmelzen von Para-

[1]) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. Chem. 1869, 622; Biedermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 325; Kekulé, ibid. 7, 1006. [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 14, 454. [3]) Schall, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 822. [4]) Jacobsen, ibid. 11, 374. [5]) Ibid. 14, 2347. [6]) Ibid. 14, 2352; Panaotović, Journ. prakt. Chem. [2] 33, 63. [7]) Schall, ibid. 12, 821. [8]) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 902.

xylenol mit Aetzkali (Jacobsen) und, neben Metahomoparoxybenzoësäure, wenn man Metakresol mit Tetrachlormethan und Natronlauge erhitzt (Schall). Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln und aus Weingeist in monoklinen Prismen, welche bei 177° schmelzen[1]) und mit Wasserdampf flüchtig sind. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° zerfällt sie in Kohlendioxid und Metakresol; ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tief violett gefärbt.

α-Methylmetahomosalicylsäure krystallisirt in Blättern, die bei 103° bis 104° schmelzen.

β-Metahomosalicylsäure (1 : 2 : 6) wurde aus β-Bromorthotoluylsäure erhalten. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, äusserst leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in schönen, langen Nadeln, welche bei 168° schmelzen, und mit Wasserdampf ziemlich flüchtig sind. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid tief blauviolett gefärbt, und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird die Säure in Kohlendioxid und Metakresol gespalten[2]).

(421) Parahomometaoxybenzoësäure oder Metaoxyorthotoluylsäure (1 : 5 : 2) entsteht beim Schmelzen von Metasulfaminorthotoluylsäure[3]), α-Bromorthotoluylsäure[4]) oder der bei 166° schmelzenden Chlororthotoluylsäure[5]) mit Aetzkali und aus β-Amidorthotoluylsäure durch die Diazoreaction[6]). Sie ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in schönen, durchsichtigen Prismen, welche bei 172° schmelzen und in Nadeln sublimiren. Auch mit Wasserdampf ist sie flüchtig; in der kalt gesättigten Lösung, sowie in der des Ammoniaksalzes erzeugt Eisenchlorid einen hellbraunen, in viel heissem Wasser löslichen Niederschlag. Von concentrirter Salzsäure wird sie selbst bei 220° nicht angegriffen.

Metahomometoxybenzoësäure oder s-Oxytoluylsäure (1 : 3 : 5). Rauchende Schwefelsäure verwandelt Metatoluylsäure in zwei isomere Sulfonsäuren, welche beim Schmelzen mit Aetzkali ein Gemisch von symmetrischer Oxymetatoluylsäure und Parahomosalicylsäure geben, von denen man die letztere durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, während die erstere, abweichend von allen ihren Isomeren, sich nicht mit Wasserdampf verflüchtigt.

Die symmetrische Oxytoluylsäure ist ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 208° schmelzen; sie erstarrt zu durchsichtigen, derben Prismen und sublimirt in sternförmig vereinigten Nadeln. Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung, sowie die ihrer Salze, einen rehbraunen Niederschlag, der sich im grossen Ueberschuss des Fällungsmittel mit dunkel-

[1]) Oppenheimer u. Pfaff, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 889. [2]) Jacobsen, ibid. **16**, 1962. [3]) Ibid. **14**, 38. [4]) Ibid. **17**, 2375. [5]) Krüger, ibid. **18**, 1758. [6]) Jacobsen und Wierss, **16**, 1959.

brauner Farbe löst. Von concentrirter Salzsäure wird sie bei 230° nicht zersetzt; mit Kalk destillirt liefert sie Metakresol [1]).

s-Trinitrooxytoluylsäure, $C_6(NO_2)_3(OH)(CH_3)CO_2H + H_2O$. Durch Kochen des Farbstoffs der Cochenille mit Salpetersäure erhielt Warren de la Rue die Nitrococcussäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie die von Cahours dargestellte Trinitroanissäure hat, aber augenscheinlich damit nicht identisch ist [2]). Gmelin giebt an, dass sie mit letzterer und mit Methyltrinitrosalicylsäure isomer sei [3]). Von diesen unterscheidet sie sich dadurch, dass sie zweibasisch ist, weshalb Strecker vermuthete, sie sei Trinitrokresotinsäure [4]). Wie Liebermann und Dorp fanden, zerfällt sie beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Kohlendioxid und Trinitrometakresol [5]), wonach sie als Trinitroderivat der damals noch unbekannten symmetrischen Oxytoluylsäure aufzufassen war. Nach Entdeckung der letzteren zeigten dann Kostanecki und Niementowski, dass sie durch Auflösen in warmer Salpetersäure leicht in Nitrococcussäure übergeht [6]).

Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Blättchen, welche, wenn nicht ganz rein, gelb, sonst aber farblos sind, sich in Wasser mit gelber Farbe lösen und thierische Faser und die Haut intensiv gelb färben. Sie schmilzt unter Zersetzung zwischen 170° bis 180° und verpufft bei höherer Temperatur. Ihre Salze sind in Wasser löslich und detoniren heftig beim Erhitzen.

α-Orthohomometaoxybenzoësäure oder Metaoxyparatoluylsäure (1:3:4) entsteht beim Schmelzen von Paratoluylsulfonsäure [7]), Chlorparatoluylsäure, Bromparatoluylsäure [8]) oder Sulfaminparatoluylsäure [9]) mit Aetzkali, sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoparatoluylsäure [10]). Sie krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 206° bis 207° schmelzen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und sich mit Wasserdampf verflüchtigen. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung, und Salzsäure wirkt bei 270° nicht auf sie ein. Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in Orthokresol und Kohlendioxid.

β-Orthohomometaoxybenzoësäure (1:3:2) erhielt Jacobsen aus Sulforthotoluylsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glasglänzenden Nadeln, welche bei 183° schmelzen, mit Wasserdampf flüchtig sind, bei 200° bis 210° von Salzsäure nicht angegriffen werden und mit Kalk destillirt Orthokresol liefern. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung der Säure und ihrer Salze einen starken, hellbraunen Niederschlag.

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 2357. [2]) Ann. Chem. Pharm. **64**, 23. [3]) Handb. org. Chem. **3**, 398. [4]) Lehrb. org. Chem., 5. Aufl., 727. [5]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 99. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 250. [7]) Flesch, ibid. **6**, 481. [8]) v. Gerichten, ibid. **11**, 368. [9]) Hall u. Remsen, ibid. **12**, 1433. [10]) Fittica, ibid. **7**, 927; v. Gerichten und Rössler, ibid. **11**, 705.

β-Methylorthohomometaoxybenzoësäure krystallisirt in langen, feinen Nadeln und schmilzt bei 146°[1]).

(422) Metahomoparaoxybenzoësäure oder Paraoxyorthotoluylsäure (1 : 4 : 2) erhält man durch Schmelzen ihres Aldehyds mit Aetzkali[2]). Sie entsteht auch, neben wenig Metahomosalicylsäure, beim Erhitzen von Metakresol mit Tetrachlormethan und concentrirter Natronlauge[3]) und beim Schmelzen von Parasulfaminorthotoluylsäure[4]) oder der 130° bei schmelzenden Chlororthotoluylsäure[5]) mit Aetzkali. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln mit einem halben Molecül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht, worauf sie bei 177° bis 178° schmilzt. Von Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt; ihre Salze geben damit einen rothbraunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit intensiv dunkelbrauner Farbe löst. Erhitzt man sie mit Salzsäure auf 200°, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Metakresol.

Methylmetahomoparoxybenzoësäure krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 176°.

Orthohomoparaoxybenzoësäure oder Paraoxymetatoluylsäure (1 : 4 : 3) entsteht beim Schmelzen ihres Aldehyds[6]), der a-Sulfaminmetatoluylsäure[7]), α-Brommetatoluylsäure[8]) und Chlormetatoluylsäure[9]) mit Aetzkali und, neben wenig Orthohomosalicylsäure, beim Erhitzen von Orthokresol mit Tetrachlormethan und Natronlauge (Schall). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln mit einem halben Molecül Wasser, welches bei 100° entweicht, schmilzt bei 171° bis 173° und ist mit Wasserdampf flüchtig. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung; erhitzt man sie mit Salzsäure auf 180° bis 185°, so spaltet sie sich in Orthokresol und Kohlendioxid.

Methylorthohomoparaoxybenzoësäure bildet mikroskopische, seideglänzende Nadeln, die bei 192° bis 193° schmelzen.

Dioxytolualdehyde, $C_6H_2(CH_3)(OH)_2CHO$.

(423) Paraorsellinaldehyd ($CHO : OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6$). Derselbe, welcher auch Orcylaldehyd genannt wird, entsteht, neben zwei Orcendialdehyden, $C_6H(CH_3)(OH)_2(CHO)_2$, beim Erhitzen von Orcin mit Kalilauge und Chloroform und krystallisirt aus heissem Wasser in zu Büscheln oder Sternen vereinigten Nadeln, welche bei 177° bis 178° schmelzen. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid rothbraun gefärbt[10]). Die Constitution ist nicht sicher festgestellt; da aber Resorcin

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1962. [2]) Schotten und Tiemann, ibid. 11, 778. [3]) Schall, ibid. 12, 819. [4]) Jacobsen, ibid. 14, 40. [5]) Krüger. [6]) Schotten und Tiemann. [7]) Jacobsen, ibid. 11, 897. [8]) Jacobson, ibid. 14, 2351. [9])) Jacobsen, ibid. 18, 1760. [10]) Tiemann und Helkenberg, ibid. 12, 999.

durch obige Reaction in β-Resorcylaldehyd übergeht, in welchem die Aldehydgruppe zu einem Hydroxyl die Parastellung und zu dem anderen die Orthostellung einnimmt, so wird dieses auch beim Orcylaldehyd der Fall sein.

Metahomomethyloxysalicylaldehyd (1 : 2 : 3 : 5) ist aus Kreosol und Chloroform erhalten worden und bildet eine ölige Flüssigkeit, deren Geruch dem des Salicylaldehyds ähnlich ist, und die sich, wie letzterer, in Alkalien mit tiefgelber Farbe löst. Mit Eisenchlorid giebt er eine tiefgrüne Färbung [1]).

Dioxytoluylsäuren, $CH_3 . C_6H_2(OH)_2CO_2H$.

(424) Heeren untersuchte 1830 die Flechten *Rocella tinctoria* und *Lecanora tartarea*, welche in Holland zur Darstellung von Lackmus und Orseille benutzt werden und fand darin einen eigenthümlichen, farblosen, krystallinischen Körper, welcher durch die vereinte Einwirkung von Luft und Ammoniak in einen rothen Farbstoff übergeht, weshalb er ihn Erythrin (ἐρυθρός, roth) nannte. Als er dasselbe bei Ausschluss von Luft mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak kochte, ging es in das amorphe Erythrinbitter über. Um Erythrin in reichlicher Menge zu gewinnen, kochte er die Flechten mit Weingeist aus, fand aber zu seinem Erstaunen und Leidwesen, dass er sich dabei in einen ähnlichen, aber zur Darstellung des Farbstoffs wenig geeigneten Körper, welchen er Pseudoerythrin nannte, verwandelt hatte [2]). Ausserdem fand er in den Flechten die Rocellsäure (Bd. III, §. 710).

Kane kam zu einer anderen Auffassung; indem er die Flechten mit heissem Weingeist auszog, erhielt er das in Wasser unlösliche Erythrylin und eine darin lösliche krystallinische Verbindung, welche mit dem Pseudoerythrin identisch, aber nicht ein zufälliges Product ist, sondern eines der wichtigsten der ganzen Reihe, weshalb er auf sie den Namen Erythrin übertrug und annahm, Heeren's Erythrin sei ein Gemisch von Erythrylin mit anderen Körpern. Setzt man seine Lösung der Luft aus, so entsteht Erythrinbitter oder Amarythrin, welches durch monatelange Einwirkung der Luft in das krystallinische Telerythrin übergeht, welches er, im Gegensatz zu Erythrylin, so nannte, da das Wort τέλος das Ende und ὕλη den Anfang der Reihe andeutet [3]).

Schunck untersuchte dann verschiedene Arten von *Lecanora* und *Variolaria* aus dem Vogelsberg und fand darin eine krystallinische Verbindung, die, wie Heeren's Erythrin, durch Einwirkung von Luft in einen rothen Farbstoff übergeht, aber ganz anders zusammengesetzt ist, weshalb er sie Lecanorin nannte [4]). Beim Kochen mit Barytwasser

[1]) Tiemann u. Koppe, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2026. [2]) Schweigger's Journ. 59, 313. [3]) Ann. Chem. Pharm. 39, 25. [4]) Ibid. 41, 157.

zerfiel es in Kohlendioxid und Orcin, welches schon von Robiquet aus den Farbflechten dargestellt worden war, während beim Erhitzen mit Weingeist es in Heeren's Pseudoerythrin überging[1]).

Rochleder und Heldt, welche Lecanorin auch in *Evernia Prunastri* auffanden, zeigten, dass es durch Einwirkung von Salzsäure und Alkohol ebenfalls in Pseudoerythrin übergeht; dasselbe sei demnach der Aethyläther des Lecanorins, oder wie man es passender nenne, der Lecanorsäure[2]).

Dieselbe wurde von Schunck eingehender studirt[3]), welcher auch die in *Rocella tinctoria var. fuciformis* von Madagascar und Angola enthaltenen Körper einer neuen Untersuchung unterwarf. Der wichtigste ist die Erythrinsäure, welche die Farbstoffe liefert. Dieselbe geht durch Kochen mit Weingeist so leicht in den Aethyläther oder Pseudoerythrin über, dass man ihn beim Ausziehen der Flechten mit siedendem Weingeist stets erhält. Derselbe hat dieselbe Zusammensetzung, wie der Lecanorsäureäther und scheine mit ihm identisch zu sein, was sich leicht erklärt, wenn man die Erythrinsäure als eine copulirte Verbindung von Lecanorsäure und Orcin betrachte. Beim Kochen mit Weingeist wird Orcin frei und die Lecanorsäure verbindet sich mit Aethyloxid[4]).

Durch Kochen mit Wasser geht die Erythrinsäure in Picroerythrin über, dessen Eigenschaften weder genau mit Heeren's Erythrinbitter, noch mit Kane's Amarythrin übereinstimmen. Am nächsten komme es noch dem Telerythrin.

Stenhouse, welcher eine südamerikanische Spielart von *Rocella tinctoria* untersuchte, fand darin die Alphaorsellsäure, die beim Kochen mit Kalkmilch oder Barytwasser in Orcin und Alphaorsellinsäure zerfällt, während Schunck's Flechte, welche *R. Montagnei* ist, die Erythrinsäure enthält, die sich in Picroerythrin und Erythrelinsäure spaltet. Letztere sei der Alphaorsellinsäure sehr ähnlich. Nach Schunck soll Picroerythrin beim Kochen mit überschüssigem Kalk oder Baryt vollständig in Kohlendioxid und Orcin zerfallen. Wie aber Stenhouse zeigte, bildet sich ausserdem noch Erythroglucin[5]).

In *Rocella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung fand Stenhouse die Betaorsellsäure, welche nach Gerhardt identisch mit der Alphasäure ist, was Stenhouse später bestätigte.

In „Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung“ sagt Strecker, „dass Stenhouse uns mit einer Reihe von Säuren genauer bekannt gemacht habe, welche durch ihre einander ähnlichen Eigenschaften, analogen Reactionen, sowie wegen ihres Vorkommens in derselben Pflanzenfamilie grosses Interesse erregen“. Es erschien deshalb gewiss wünschenswerth, die Umwandlungen dieser Verbindung durch Formeln anschaulich zu machen. Zu diesem Zwecke müssen für einige der von Stenhouse aufgestellten empirischen Formeln neue eingeführt werden, welche ebenso

[1]) Ann. Chem. Pharm. 45, 250. [2]) Ibid. 48, 1. [3]) Ibid. 54, 261. [4]) Ibid. 61, 64. [5]) Ibid. 68, 55.

gut mit den Versuchen übereinstimmen, dagegen den Vorzug haben, auch von den Zersetzungen Rechenschaft zu geben.

Hiernach verwandelt sich die Alphaorsellsäure unter Aufnahme von Wasser in zwei Molecüle Orsellinsäure:

$$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2\,C_8H_8O_4.$$

Erstere kann auch unter Entwickelung von Kohlensäure in Orcin übergehen:

$$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2\,C_7H_8O_4 + 2\,CO_2.$$

Die Umwandlung von Orsellinsäure in Orcin erfolgt durch Abscheidung von Kohlenoxid:

$$C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2.$$

Die Erythrinsäure zerfällt in Picroerythrin und Erythrelinsäure, welche unzweifelhaft Orsellinsäure ist:

$$C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O = C_{12}H_{16}O_7 + C_8H_8O_4.$$

Das Picroerythrin endlich wird in Kohlendioxid, Orcin und Erythroglucin zerlegt:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_7H_8O_2 + C_4H_{10}O_4.$$

Er fügt noch hinzu, dass die Erythrinsäure doppelt so viel Orsellinsäure liefern könne, was aber nach den Angaben von Stenhouse weniger wahrscheinlich erscheine. In diesem Falle wäre die Formel der ersteren $C_{14}H_{15}O_7$[1]):

$$2\,C_8H_8O_4 + C_{12}H_8O_7 = 2\,C_{14}H_{15}O_7 + H_2O.$$

Auch Gerhardt gelangte zur Ansicht, dass die Orsellsäure die Formel $C_{16}H_{14}O_7$ habe und identisch mit Lecanorsäure sei[2]), während Schunck die Ansicht aussprach, der Aethyläther der Orsellinsäure wäre, wie der der Erythrinsäure und das Pseudoerythrin, identisch mit Lecanorsäureäthyläther[3]).

Hesse unternahm dann eine neue Untersuchung der Flechtenstoffe und fand, dass die Angolaflechte, welche unter verschiedenen Namen in den Handel kommt, *Rocella fuciformis* ist. Für das darin enthaltene Chromogen behielt er Heeren's Namen „Erythrin“ bei, da es kaum die Eigenschaften einer Säure besitzt. Seine Analysen führten zu Strecker's zweiter Formel, welche aber Hesse verdoppelte und $C_{28}H_{30}O_{14}$ schrieb. Die durch Zersetzung daraus erhaltene Säure ist, wie Strecker richtig vermuthete, mit Orsellinsäure identisch[4]).

Stenhouse bestätigte diese Beobachtungen; er nahm dieselbe Formel für Erythrin an und gab Gleichungen, um seine Verwandlungen und Zersetzungen zu erklären[5]). Trotzdem stellte es sich heraus, dass Strecker's erstere Formel richtig ist.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **68**, 108. [2]) Compt. rend. chim. 1849, 127. [3]) Phil. Mag. **33**, 249. [4]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 297. [5]) Ibid. **125**, 353.

Nachdem man erkannt hatte, dass Erythroglucin oder Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$, wie es später genannt wurde, ein Alkohol ist, kam Berthelot zur Ansicht, das Erythrin sei der Orsellinsäureester desselben, und de Luynes zeigte, dass es der zweifach- und das Picroerythrin der einfachsaure Orsellinsäureäther dieses Alkohols ist[1]). Die Orsellinsäure ergab sich als eine Dioxytoluylsäure, und die erwähnten Verbindungen haben daher folgende Constitution:

Erythrin:

$$\left.\begin{matrix} CH_3\,.\,C_6H_2(OH)_2CO\,.\,O \\ CH_3\,.\,C_6H_2(OH)_2CO\,.\,O \end{matrix}\right> C_4H_6(OH)_2.$$

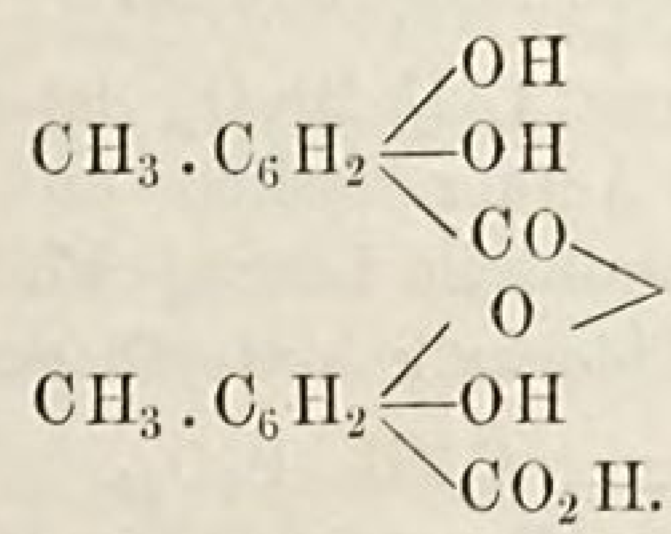
Picroerythrin:

$$CH_3\,.\,C_6H_2(OH)_2CO\,.\,OC_4H_6(OH)_3.$$

Weitere Untersuchungen von Hesse stellten endlich fest, dass die unter verschiedenen Namen im Handel vorkommenden Orseilleflechten vorzugsweise aus zwei Arten bestehen. *Rocella fuciformis* (Acharius) umfasst die von Lima, Angola, Mozambique, Zanzibar und Ceylon; dieselbe enthält nur Erythrin, während *Rocella tinctoria* (De Candolle), die vom Cap Vert und dessen Inseln kommt, als Chromogen die Lecanorsäure enthält[2]), welche identisch mit Orsellsäure ist.

Hierzu bemerkt Stenhouse, dass die von ihm untersuchte südamerikanische Flechte ebenfalls *Rocella tinctoria* sei; sie führe im Handel den Namen Valparaisoflechte, werde aber selten nach England eingeführt, dagegen die Limaflechte (*Rocella fuciformis*) in sehr grosser Menge[3]).

Die Lecanorsäure ist einbasisch und steht zur Orsellinsäure in derselben Beziehung wie Glycolsäure zu Glycoglycolsäure:



(425) Orsellinsäure, $CH_3.C_6H_2(OH)_2CO_2H + H_2O$, gewinnt man leicht aus Erythrin, indem man es mit Barytwasser auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich Baryumcarbonat ausscheidet, worauf man in kurzen Zwischenräumen einige Tropfen der Lösung mit Salzsäure mischt. Sobald sich kein gallertartiger Niederschlag mehr bildet, setzt man Salzsäure zur Lösung, worauf sich bald Orsellinsäure abscheidet. Sie krystallisirt aus Essigsäure in sternförmig vereinigten Nadeln, und aus

[1]) Ann. Chem. Pharm. **132**, 355. [2]) Ibid. **139**, 22. [3]) Ibid. **149**, 288.

verdünntem Weingeist scheidet sie sich als krystallinische Masse ab, welche in heissem Wasser leicht löslich ist, bei 100⁰ wasserfrei wird und bei 176⁰ schmilzt, wobei sie unter heftigem Schäumen allmälig in Kohlendioxid und Orcin zerfällt. Dieselbe Zersetzung findet beim Kochen mit Wasser oder Alkalien statt. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid purpurviolett gefärbt und giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen amorphen Niederschlag.

Baryumorsellinat, $(C_8H_7O_4)_2Ba$, ist äusserst löslich in Wasser und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in wasserhaltigen Prismen, welche sich schon bei 100⁰ unter Bildung von Baryumcarbonat zersetzen.

Methylorsellinat, $C_8H_7O_4(CH_3)$, bildet sich beim Kochen von Lecanorsäure (Schunck) oder Erythrin (Stenhouse) mit Methylalkohol und krystallisirt in glänzenden Nadeln oder flachen Spiessen, die in kochendem Wasser leicht löslich sind. Auch Alkalien lösen es, und Säuren fällen es wieder.

Aethylorsellinat, $C_8H_7O_4(C_2H_5)$. Die Bildung dieses Esters, welche schon von Heeren als Pseudoerythrin beschrieben wurde, ist im Vorhergehenden schon öfters erwähnt worden. Es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, welche bei 132⁰ schmelzen. Seine wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt.

Amylorsellinat, $C_8H_7O_4(C_5H_{11})$, ist durch Kochen von Erythrin mit Amylalkohol erhalten worden; es ist kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, aus dem es in glasglänzenden Prismen krystallisirt, welche bei 76⁰ schmelzen[1]).

Durch Einwirkung von Brom auf Orsellinsäure wird sie in Kohlendioxid und Tribromorcin zerlegt; mischt man aber beide in ätherischer Lösung, so entstehen Substitutionsproducte.

Dibromorsellinsäure, $C_8H_8Br_2O_4$, ist schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in kleinen, weissen Prismen; ihre alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid prachtvoll dunkelblau und von Chlorkalk blutroth gefärbt (Hesse).

Phosphorsellinsäure, $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$. Wenn man Orsellinsäure mit Phosphoroxychlorid allmälig auf 90⁰ bis 100⁰ erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun, violettgrün und schliesslich indigoblau. Lässt man sie in Eiswasser eintropfen, so scheidet sich Phosphorsellinsäure aus, welche man durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure oder Kochsalz reinigt. Sie ist ein amorphes, indigoblaues Pulver, welches unter starkem Drucke Kupferglanz annimmt und sich leicht in Wasser und Weingeist mit tiefblauer Farbe löst. Die Lösung in 20 000 Theilen Wasser hat die Farbe einer concentrirten Kupfer-

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 139, 22.

vitriollösung, und bei 50000 Theilen ist sie noch deutlich violett gefärbt. In Alkalien, Kalkwasser und Barytwasser löst sie sich mit violettrother Farbe; die Salze der Schwermetalle erzeugen blauviolette, flockige Niederschläge.

Phosphorsellanilid, $C_{40}H_{34}(C_6H_5.NH)_2P_4O_{22}$, entsteht beim Kochen der Säure mit Anilin und Weingeist; es ist ein dunkelviolettes, nicht in Wasser, aber in Weingeist mit prachtvoll violetter Farbe lösliches Pulver[1]).

(426) Lecanorsäure oder Diorsellinsäure, $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$, wird nach Hesse am besten aus *Rocella tinctoria* vom Cap Vert gewonnen. Man zieht die Flechte mit Aether aus, destillirt ihn ab und löst den grünlichweissen, krystallinischen Rückstand in Kalkmilch, filtrirt, fällt mit Schwefelsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Weingeist um. Sie ist in kaltem Wasser kaum und in 2500 Theilen siedendem Wasser löslich, leichter in Weingeist und Aether und krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 100° wasserfrei werden, bei 153° schmelzen und sich dabei unter Entwickelung von Kohlendioxid zersetzen. Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel purpurroth gefärbt und von Bleizucker nicht gefällt; aber Kupferacetat erzeugt nach einiger Zeit einen hellapfelgrünen Niederschlag (Schunck). Sie reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und wird durch Kochen mit Wasser in Orsellinsäure, und mit Alkoholen in deren Ester verwandelt.

Baryumlecanorat, $(C_{16}H_{13}O_7)_2Ba$, scheidet sich aus heissem Alkohol in kleinen, sternförmig vereinigten Krystallen ab.

Durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Lecanorsäure entstehen Substitutionsproducte:

	Schmelzpunkt
Dibromlecanorsäure, $C_{16}H_{12}Ba_2O_7$, kleine, weisse Prismen . . .	179°
Tetrabromlecanorsäure, $C_{16}H_{10}Br_4O_7$, blassgelbe Prismen . . .	157°

Beide schmelzen unter Entwickelung von Kohlendioxid; ihre alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid purpurviolett und von Chlorkalk blutroth gefärbt (Hesse).

Erythrin, $2C_{20}H_{22}O_{10} + 3H_2O$. Zur Darstellung desselben macerirt man einen Theil *Rocella fuciformis* mit zehn Theilen Kalkmilch, welche 1·6 Proc. Kalk enthält, während zwanzig Minuten, filtrirt und fällt sofort mit Salzsäure. Der Rückstand wird noch zweimal mit Kalkmilch behandelt und die Auszüge zur Extraction von neuen Mengen der Flechte verwandt. Der Niederschlag wird in Kalkmilch gelöst, das Filtrat mit Kohlendioxid behandelt und das ausgeschiedene Gemisch von Calciumcarbonat und Erythrin mit Weingeist gelinde erwärmt; zu der Lösung

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 228, 56.

setzt man heisses Wasser, bis eine bleibende Trübung eintritt. Beim Erkalten scheidet sich Erythrin in krystallinischen, kugeligen Massen aus, welche bei 100° wasserfrei werden und bei 137° schmelzen. Es ist wenig in kaltem Wasser, schwer in Aether und leicht in Weingeist löslich; setzt man Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung, so ensteht eine purpurviolette Färbung, welche auf weiteren Zusatz in Braunroth übergeht.

Picroerythrin, $C_{12}H_{16}O_7 + 3H_2O$, ist das erste Product der Zersetzung des Erythrins durch kochendes Wasser, Alkohole oder Alkalien. Löst man Erythrin in Kalkmilch, so zersetzt es sich in ein bis zwei Tagen unter Bildung von Picroerythrin, welches auch leicht rein erhalten wird, wenn man Erythrin einige Stunden mit Amylalkohol kocht. Es krystallisirt in seideglänzenden Prismen, welche leicht verwittern, bei 158° schmelzen, süsslich und stark bitter schmecken, äusserst leicht in heissem Wasser löslich sind und beim Kochen mit absolutem Alkohol keine Zersetzung erleiden. Mit Eisenchlorid giebt es eine purpurviolette Färbung.

(427) Im Anschluss an diese Verbindungen mögen noch folgende, welche zum Theil damit homolog sind, erwähnt werden.

Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$. Nach Rochleder und Heldt findet sich Lecanorsäure in *Evernia Prunastri*. Stenhouse konnte dieselbe nicht in der in Schottland wachsenden Flechte nachweisen, sondern fand darin Evernsäure, neben Usninsäure, $C_{18}H_{18}O_7$, weshalb entweder in der deutschen Pflanze andere Bestandtheile vorkommen, als in der schottischen, oder viel wahrscheinlicher die deutschen Chemiker nicht die wahre *Evernia Prunastri* untersuchten [1]), um so mehr, als Hesse ebenfalls in der letzteren, welche an verschiedenen Orten Deutschlands gesammelt wurde, stets Evernsäure fand [2]).

Dieselbe ist fast nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, welche bei 164° schmelzen.

Everninsäure, $C_9H_{10}O_4$, entsteht, neben Kohlendioxid und Orcin, wenn man Evernsäure mit Kalkmilch oder Barytwasser kocht. Sie ist ziemlich in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in glänzenden, flachen, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln, welche bei 159° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen unter Verbreitung eines erstickenden Geruchs ein farbloses Sublimat geben. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett.

Barbatinsäure, $C_{19}H_{20}O_7$. Dieselbe, welche zum Homorcin (§. 408) in derselben Beziehung steht, wie Evernsäure zu Orcin, findet sich neben Usninsäure in *Usnea barbata*. Sie krystallisirt aus Benzol in langen Blättchen, Nadeln oder kurzen Prismen, welche bei 168° schmel-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 68, 83; 155, 56. [2]) Ibid. 117, 297.

zen und sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Kohlendioxid und Bildung von Homorcin zersetzen [1]).

β-Erythrin oder Homoerythrin, $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O$, wurde in einer verkümmerten Spielart von *Rocella fuciformis* aufgefunden [2]). Es bildet undeutlich krystallinische, kugelige Massen, die bei 115⁰ bis 116⁰ unter Entwickelung von Kohlendioxid schmelzen und kaum in kaltem Wasser, aber leicht in Weingeist löslich sind.

β-Picroerythrin, $C_{13}H_{16}O_6$, entsteht beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Weingeist, neben Aethylorsellinat. Es krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, welche sehr leicht in Alkohol und Weingeist löslich sind. Kocht man es mit Barytwasser, so zerfällt es in Kohlendioxid, Erythrit und Homorcin:

$$C_{13}H_{16}O_6 + 2\,H_2O = CO_2 + C_4H_{10}O_4 + C_8H_{10}O_2.$$

Dasselbe ist nicht homolog mit Picroerythrin, sondern das Anhydrid einer solchen Verbindung, von vielleicht folgender Constitution:

$$(CH_3)_2C_6H(OH) < \begin{matrix} CO.O \\ O \end{matrix} > C_4H_6(OH)_2.$$

Picrorocellin, $C_{27}H_{29}N_3O_5$, fanden Stenhouse und Groves, neben Erythrin, in einer Spielart von *Rocella tinctoria*, die wahrscheinlich von Westafrika kam. Es ist nicht in Wasser, ziemlich in heissem Weingeist löslich und krystallisirt in langen, glänzenden Prismen, welche bei 192⁰ bis 194⁰ schmelzen und intensiv bitter schmecken. Bei der Oxydation mit Chromsäure erhält man eine nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, neben Benzoësäure. Bei der trockenen Destillation liefert es Wasser, Ammoniak und Xanthorocellin, $C_{21}H_{17}N_2O_2$, welches man auch durch Erhitzen des Picrorocellins mit verdünnten Säuren erhält, und das aus Weingeist in langen, gelben Nadeln krystallisirt, die bei 183⁰ schmelzen [3]).

(428) Paraorsellinsäure, $C_6H_2(CH_3)(OH)_2CO_2H + H_2O$, entsteht, wenn man Orcin mit vier Theilen Ammoniumcarbonat und vier Theilen Wasser 10 bis 15 Stunden auf den Siedepunkt des Amylalkohols erhitzt [4]), oder wenn man Kohlendioxid über die auf 250⁰ bis 260⁰ erhitzte Kaliumverbindung des Orcins leitet [5]). Sie krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen, harten Nadeln, welche sich in etwa 660 Theilen kalten Wassers lösen; die Lösung wird von Eisenchlorid blau gefärbt. Erhitzt man die Säure, so verliert sich das Wasser bei 100⁰ und fängt gegen 150⁰ an unter Entwickelung von Kohlendioxid zu schmelzen, welches sich auch schon beim Kochen mit Wasser abspaltet, und bei der trockenen Destillation zerfällt sie vollständig unter Bildung von Orcin.

[1]) Stenhouse und Groves, Ann. Chem. Pharm. **203**, 302. [2]) Menschutkin, Bull. Soc. chim. [2] **2**, 424; Lamparter, Ann. Chem. Pharm. **134**, 234. [3]) Ibid. **185**, 14. [4]) Brunner und Senhofer, Monatsh. **13**, 1643. [5]) Schwarz, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1643.

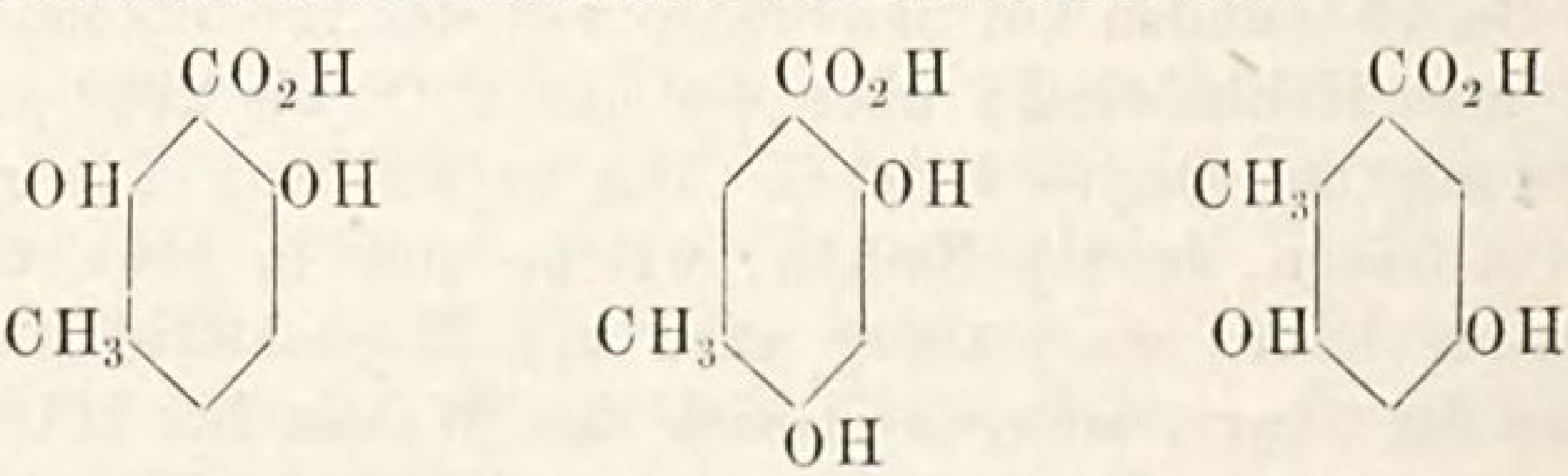
Baryumparaorsellinat, $(C_8H_7O_4)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt in vierseitigen Tafeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Erhitzt man Paraorsellinsäure mit Phosphoroxychlorid, so entsteht Paraphosphorsellinsäure, welche ein chromgrünes Pulver bildet (§. 425).

Kresorcincarbonsäure, $C_6H_2(CH_3)(OH)_2CO_2H + H_2O$, entsteht, wenn man Kresorcin mit vier Theilen saurem Kalium- oder Natriumcarbonat und fünf bis zehn Theilen Wasser in einem Kölbchen eine halbe Stunde lang erhitzt. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in sehr langen, dünnen, glänzenden Prismen, welche bei 100^0 Wasser abgeben und bei 208^0 unter Zersetzung schmelzen. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid blauviolett gefärbt und von Bleizucker nicht gefällt [1]).

Kresorsellinsäure, $C_6H_2(CH_3)(OH)_2CO_2H$ (1 : 2 : 4 : 6), entsteht beim Schmelzen von Disulforthotoluylsäure mit Kali. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in langen, harten, glasglänzenden Nadeln, welche bei 245^0 schmelzen. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, und Fehling's Lösung beim Kochen; ihre wässerige Lösung wird durch Ferrisalze schwarzbraun, unter Bildung von Ferrosalzen gefärbt. Erwärmt man sie mit Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvoll fuchsinrothe und sehr beständige Färbung an; Wasser fällt daraus gelbe Flocken, welche sich in Alkalien mit intensiv goldgelber Farbe lösen. Sie giebt demnach eine ähnliche Reaction, wie die analog constituirte α-Resorcylsäure (§. 391). Erhitzt man sie mit Salzsäure auf 220^0 bis 225^0, so scheiden sich dunkle Flocken ab, welche sich in Alkohol mit rothbrauner Farbe lösen; auf Zusatz von wenig Alkali nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle, dunkelgrüne Fluorescenz an, welche, wenn man überschüssiges Alkali zusetzt, verschwindet und sich eine intensiv purpurrothe Lösung bildet. Destillirt man die Säure mit gelöschtem Kalk, so entsteht Kresorcin [2]).

Von Kresorcin leiten sich drei Carbonsäuren ab:

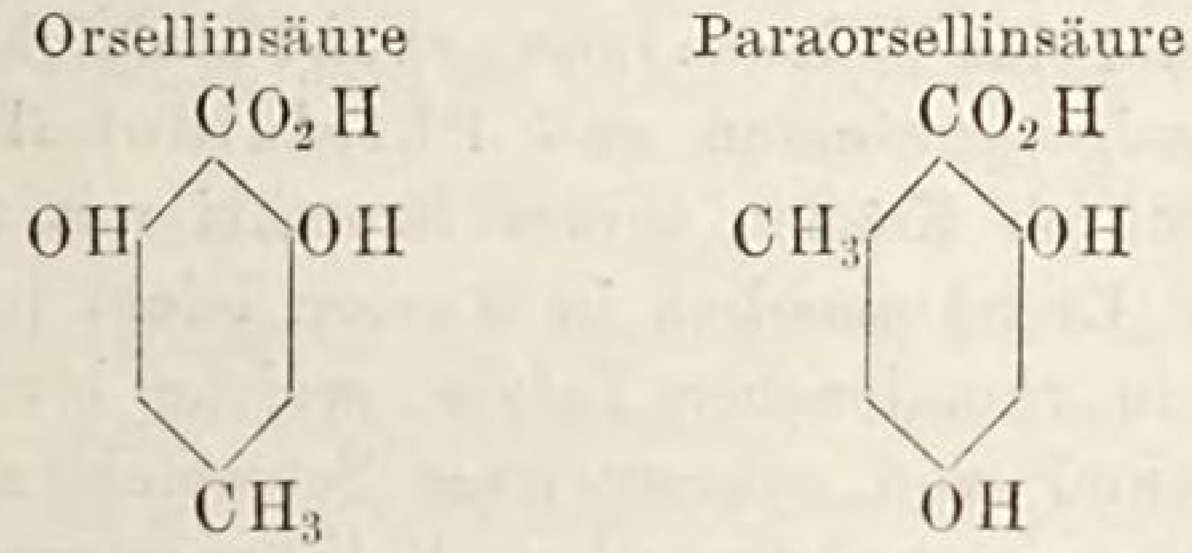


Von diesen drückt die letzte Formel die Constitution der Kresorsellinsäure aus, da sie ein Derivat der Orthotoluylsäure ist. Die zweite stellt wahrscheinlich die der Kresorcincarbonsäure dar, da die Leichtigkeit der Reaction, mit der sie sich bildet, wohl den Schluss erlaubt, dass

[1]) Kostanecki, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 3202. [2]) Jacobsen u. Wierss, ibid. **16**, 1956.

beim Kresorcin wohl dieselbe Stellung im Benzolkern durch Carboxyl besetzt wird, wie bei der Bildung von β-Resorcylsäure aus Resorcin (§. 392).

Aus derselben Betrachtung ergiebt sich auch die Constitution der Paraorsellinsäure, und folglich auch die der Orsellinsäure (Kostanecki):



(429) Homoxysalicylsäure, $C_6H_2(CH_3)(OH)_2CO_2H$, erhält man, wenn man 40 g Toluhydrochinon mit 130 g Kaliumbicarbonat, 110 ccm Wasser und 40 ccm einer concentrirten Kaliumsulfitlösung in einem Terpentinölbade 36 Stunden lang erhitzt. Sie löst sich bei 8° in 1366 Theilen Wasser, leichter in heissem und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in mikroskopischen, schiefrhombischen Blättchen, während, wenn man das Ammoniumsalz durch Salzsäure fällt, sie sich als krystallinisches Pulver mit einem halben Molecül Wasser abscheidet. Mit Eisenchlorid giebt sie eine lasurblaue Färbung, welche beim Stehen oder bei Zusatz von mehr des Chlorids schön grün wird; sie reducirt neutrale Silberlösung in der Kälte, alkalische Kupferlösung aber erst beim Erwärmen. Bei 210° bis 220° zerfällt sie in Kohlendioxid und Toluhydrochinon[1]).

Baryumhomoxysalicylat, $(C_8H_7O_4)_2Ba + 2H_2O$, bildet feine, prismatische, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Kreosolcarbonsäure, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OH)CO_2H$ (1:3:4:5). Da nach den Versuchen von Kostanecki nur solche Phenole, welche Hydroxyle in der Metastellung enthalten, durch Kochen mit sauren Alkalicarbonaten in Carbonsäuren übergehen, und Kreosol nicht zu diesen gehört, so wurde es, zur Darstellung der Säure, mit Natrium versetzt, gelinde erhitzt und Kohlendioxid eingeleitet.

Kreosolcarbonsäure krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol in concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 180° bis 182° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren. Sie ist leicht in Weingeist, Aether und Chloroform, schwer in Wasser und kaum in Benzol und Petroleumäther löslich; ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, und ihr Baryumsalz krystallisirt in kleinen, wasserfreien Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Methylkreosolcarbonat, $C_6H_4(CH_3)(OCH_3)(OH)CO_2 . CH_3$, bildet kleine rhombische Prismen, schmilzt bei 92° und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung[2]).

[1]) Brunner, Monatsh. Chem. 2, 458. [2]) Wende, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2324.

Xylylenalkohole, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2.OH\\CH_2.OH\end{smallmatrix}$.

(430) Orthoxylylenalkohol wurde zuerst durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine siedende Lösung von Phtalylchlorid, $C_6H_4.C_2O_2Cl_2$, (§. 436) in Eisessig gewonnen und Phtalalkohol genannt[1]). Man erhält ihn auch durch Kochen seines Bromids mit Sodalösung[2]) oder Potaschelösung[3]). Er ist ziemlich in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche bitter schmecken, bei 64·5⁰ schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure unter vorübergehender Rothfärbung verharzt werden. Kaliumpermanganat oder Chromsäurelösung oxydiren ihn zu Phtalsäure, und beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor wird er zu Orthoxylol reducirt.

Orthoxylylenäthyläther, $C_6H_4(CH_2OC_2H_5)_2$, bildet sich beim Kochen des Bromids mit alkoholischem Kali und ist eine sehr angenehm riechende, ölige Flüssigkeit, welche bei 247⁰ bis 249⁰ siedet (Leser).

Orthoxylylenchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, bildet sich, wenn man 10 ccm Orthoxylol mit 35 g Phosphorpentachlorid auf 190⁰ erhitzt[4]), sowie beim Erhitzen des Alkohols mit Salzsäure und scheidet sich aus Aether in Krystallen ab, welche bei 54·8⁰ schmelzen und leicht sublimiren. Sein Dampf greift die Augen furchtbar an.

Durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Orthoxylol erhielt Raymann eine isomere Verbindung, welche in Tafeln krystallisirt und bei 103⁰ schmilzt[5]). Es sind dieses die Eigenschaften des Paraxylylenchlorids, und Raymann's Kohlenwasserstoff enthielt offenbar Paraxylol, welches von Chlor leichter angegriffen wird als seine Isomeren, wie auch von Brom, welches man benutzen kann, um selbst Spuren von Paraxylol in Metaxylol oder Orthoxylol nachzuweisen, indem man das Gemisch in der Siedhitze mit so viel Brom behandelt, dass die Monobromderivate entstehen, wobei Paraxylol in Paraxylylenbromid verwandelt wird, das sich beim Abkühlen ausscheidet[6]).

Orthoxylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, entsteht, wenn man Orthoxylol mit der berechneten Menge Brom auf 150⁰ bis 155⁰ erhitzt oder letzteres in den siedenden Kohlenwasserstoff eintropft und dabei die Temperatur allmälig auf 180⁰ erhöht. Es bildet sich auch, wenn man Orthoxylol mit Brom im Sonnenlicht behandelt[7]) und krystallisirt aus Chloroform in prachtvollen, rhombischen Pyramiden, welche bei 94·9⁰ schmelzen und sich in fünf Theilen Aether lösen.

[1]) Hessert, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 642. [2]) Baeyer u. Perkin, **17**, 122. [3]) Colson, Ann. Chim. Phys. [6] **6**, 104. [4]) Colson u. Gautier, Bull. Soc. chim. **45**, 6; Colson, Ann. Chim. Phys. [6] **6**, 108. [5]) Bull. Soc. chim. **26**, 553. [6]) Radziszewski u. Wispek, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1279. [7]) Schramm, ibid. **18**, 1272.

Orthoxylylenjodid, $C_6H_4(CHJ)_2$, bildet sich beim Kochen des Alkohols mit Jodwasserstoff und Phosphor und krystallisirt aus Aether in prachtvoll ausgebildeten, gelblichen Prismen, welche bei 109° bis 110° schmelzen [1]).

Orthoxylylenacetat, $C_6H_4(O.CO.CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Alkohol; es ist eine krystallinische Masse, welche bei 37° schmilzt und ohne Zersetzung siedet.

Orthoxylylensulfid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>S$, wird durch Kochen des Bromids mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid erhalten und ist eine farblose, stark nach Mercaptan riechende Flüssigkeit, welche etwas oberhalb 0° zu grossen Krystallen erstarrt (Leser).

Diphenylorthoxylylendiamin, $C_6H_4(CH_2.NH.C_6H_5)_2$, erhält man durch Einwirkung von Anilin auf das Bromid. Es krystallisirt aus Weingeist in kleinen Blättchen, welche bei 172° schmelzen, sich in concentrirter Salzsäure lösen, aber von Wasser wieder gefällt werden.

Metaxylylenalkohol, $C_6H_4(CH_2.OH)_2$. Diese auch Isophtalalkohol genannte Verbindung entsteht beim Kochen des Bromids mit Potaschelösung. Er ist leicht in Wasser löslich und scheidet sich aus Aether als ölige Flüssigkeit ab, welche zu mikroskopischen Zwillingskrystallen erstarrt, die bei 46° bis 47° schmelzen [2]).

Metaxylylenäthyläther bildet sich beim Erhitzen des Bromids mit alkoholischem Kali und ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 247° bis 249° siedet und von Chromsäurelösung glatt zu Isophtalsäure oxydirt wird [3]).

Metaxylylenchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, erhält man leicht durch Erhitzen des Alkohols mit Salzsäure (Colson); es entsteht auch, wenn man Metaxylol mit Phosphorpentachlorid erhitzt; die Ausbeute ist aber schlecht (Colson und Gautier). Es krystallisirt in schiefen Prismen, schmilzt bei 34° und siedet bei 250° bis 255° [4]).

Metaxylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, bildet lange, prismatische, bei 77° schmelzende Nadeln und entsteht durch Erhitzen von Metaxylol mit Brom (Colson, Raziszewski und Wispek) sowie auch, wenn man die beiden Körper im Sonnenlicht zusammenbringt (Schramm).

Paraxylylenalkohol, $C_6H_4(CH_2.OH)_2$, wurde von Grimaux durch Erhitzen des Chlorids oder Bromids mit 30 Theilen Wasser auf 170° bis 180° erhalten und Tollylenglycol genannt [5]). Er krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche bei 112° bis 113° schmelzen, leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind und durch Oxydation in Terephtalsäure übergehen.

[1]) Leser, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1824. [2]) Colson, Ann. Chim. Phys. [6] **6**, 109. [3]) W. H. Perkin jun., Privatmittheilung. [4]) Bull. Soc. chim. **43**, 6. [5]) Ann. Chem. Pharm. **155**, 338.

Paraxylylenmonäthyläther, $C_6H_4(CH_2.OH)CH_2.O.C_2H_5$, bildet sich, wenn das Chlorid mit alkoholischem Kali erhitzt wird, als angenehm riechende, bei 250° bis 252° siedende Flüssigkeit [1]).

Paraxylylenchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, entsteht bei Einwirkung von Chlor auf siedendes Paraxylol [2]) und, wenn man den Alkohol mit Salzsäure erhitzt. Ferner erhält man es analog der Orthoverbindung durch Erhitzen von Paraxylol mit Phosphorpentachlorid (Colson und Gautier). Es krystallisirt aus Weingeist in schief rhombischen Tafeln, schmilzt bei 100° und siedet unter Zersetzung bei 240° bis 250°.

Paraxylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, entsteht beim Einleiten von Bromdampf in siedendes Paraxylol oder Erhitzen des Alkohols mit Bromwasserstoff; es siedet bei 240° bis 250°, krystallisirt aus Chloroform in Blättern, welche bei 143·5° schmelzen [3]) und sich in etwa 50 Theilen Aether lösen.

Paraxylylenjodid, $C_6H_4(CH_2J)_2$, erhält man durch Erhitzen des Alkohols mit Jodwasserstoff; es bildet feine, bei 170° schmelzende Nadeln, welche sich an der Luft rasch gelb färben.

Paraxylylenacetat, $C_6H_4(CH_2.O.CO.CH_3)_2$, entsteht, wenn man das Chlorid mit einer weingeistigen Lösung von Natriumacetat auf 150° erhitzt. Es ist leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt aus letzterem in harten, glänzenden Blättern, welche beissend, campherartig schmecken und bei 47° schmelzen.

Paraxylylenmonbenzoat, $C_6H_4.(CH_2.OCO.C_6H_5)CH_2.OH$, bildet sich beim Erhitzen des Chlorids mit einer alkoholischen Lösung von Natriumbenzoat und krystallisirt in langen, dünnen, bei 73° bis 74° schmelzenden Nadeln.

Methoxylbenzoësäuren, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CH_2.OH}$.

(431) Diese Verbindungen sind isomer mit den Oxytoluylsäuren, von denen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie zugleich Alkohole, letztere aber Phenole sind.

Paramethoxylbenzoësäure erhielten Dittmar und Kekulé, welche sie Oxymethylphenylameisensäure nannten, indem sie Paratoluylsäure bei 160° bis 170° mit Brom behandelten und das Product mit Barytwasser kochten. Sie krystallisirt in weissen Blättchen oder platten Nadeln, die in Wasser leichter löslich sind als Paratoluylsäure, einige Grade höher schmelzen und in federartig gruppirten Nadeln sublimiren [4]).

[1]) Grimaux, Bull. Soc. chim. 16, 193. [2]) Grimaux, Zeitschr. Chem. 1867, 381. [3]) Radziszewski und Wispek, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1280; Löw, ibid. 18, 2072. [4]) Ann. Chem. Pharm. 162, 337.

Orthomethoxylbenzoësäure wurde von Hessert, welcher sie Benzolorthoalkoholsäure nannte, durch Einwirkung von Alkalien auf Phtalid, das ihr Anhydrid ist, gewonnen. Säuren fällen sie als ein zartes Pulver, welches schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist löslich ist, stark sauer reagirt, bei 118° schmilzt, wobei sie, wie auch beim Kochen mit Wasser, wieder in das Anhydrid übergeht.

Silberorthomethoxylbenzoat, $C_8H_7O_3Ag$, krystallisirt aus Wasser in kleinen Octoëdern.

Phtalid, $C_8H_6O_2$, erhielten Kolbe und Wischin durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Phtalylchlorid, $C_8H_4O_2Cl_2$, und nannten es Phtalaldehyd, $C_6H_4(COH)_2$ [1]. Es entsteht auch durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf das Chlorid [2]) und beim Kochen von Orthoxylidenchlorid mit Wasser und Bleinitrat [3]). Dass es nicht der Aldehyd der Phtalsäure, sondern das Anhydrid oder Lacton der vorhergehenden Verbindung ist, wurde von Hessert nachgewiesen [4]). Seine Bildung wurde durch folgende Reactionen erklärt:

$$C_6H_4{<}{COCl \atop COCl} + 4H = C_6H_4{<}{CH_2.OH \atop COCl} + HCl.$$

$$C_6H_4{<}{CH_2.OH \atop COCl} = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CO}{>}O + HCl.$$

Seitdem hat man aber gefunden, dass Phtalylchlorid nicht die oben angenommene Constitution hat (§. 436) und die Bildung des Phtalids viel einfacher vor sich geht:

$$C_6H_4{<}{CCl_2 \atop CO}{>}O + 4H = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CO}{>}O + 2HCl.$$

Dieses wird durch die Beobachtung von Hjelt bestätigt, welcher fand, dass man es auch erhält, wenn man Brom zu auf 140° erhitzter Orthotoluylsäure leitet, wobei sich die zuerst gebildete, gebromte Säure folgendermaassen zersetzt [5]):

$$C_6H_4{<}{CH_2Br \atop CO.OH} = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CO}{>}O + HBr.$$

Es krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln, welche zimmtartig riechen, schmilzt bei 73° und siedet bei 290° (Gräbe). Mit Hydroxylamin vereinigt es sich nicht [6]); auch mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle geht es keine Verbindung ein, und es reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung (Hessert). Durch alkalische Kaliumpermanganatlösung wird es zu Phtalsäure oxydirt; kocht man es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so wird es zu Orthotoluylsäure re-

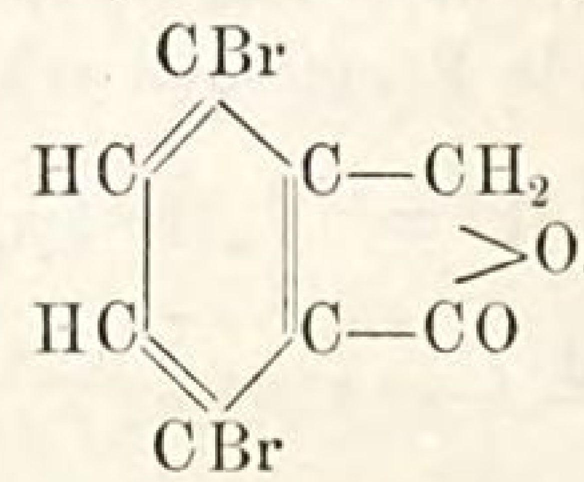
1) Zeitschr. Chem. 1866, 315. 2) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 123. 3) Raymann, Bull. Soc. chim. 10, 1180. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1445; 11, 237. 5) Ibid. 19, 412. 6) Lach, ibid. 16, 1782.

ducirt, und beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Orthoxylol, neben etwas Toluol (Gräbe).

Durch Einwirkung von Bromdampf auf erhitztes Phtalid entsteht ein Monobromphtalid, welches in Blättchen krystallisirt, die bei 85⁰ bis 86⁰ schmelzen. Beim Erwärmen mit Wasser geht es in Phtalaldehydsäure (§. 432) über und hat daher folgende Constitution [1]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHBr\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle O.$$

Dibromphtalid, $C_8H_4Br_2O_2$, entsteht, neben Dibromnaphtochinon, bei der Oxydation von α-Dibromnaphtalin mit Chromsäure und krystallisirt aus kochendem Weingeist in weissen, harten Prismen, welche beim Erhitzen in schönen Nadeln sublimiren und bei 187·5⁰ schmelzen, ammoniakalische Silberlösung nicht reduciren und sich nur langsam in kochender Natronlauge lösen [2]. Es hat folgende Constitution:



In ähnlicher Weise erhielt Guareschi aus Dichlornaphtalin das Dichlorphtalid, $C_8H_4Cl_2O_2$, welches der Bromverbindung gleicht und bei 163⁰ schmilzt [3].

Hydrophtalid, $C_8H_8O_2$, entsteht, neben Phtalylpinakon, $C_{16}H_{18}O_4$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine saure Lösung von Phtalid und bildet eine syrupartige, in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht lösliche Masse, deren Constitution wohl folgende ist (Hessert):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \\CH.OH\end{matrix}\right\rangle O.$$

Phtalimidin, C_8H_7NO, entsteht beim Erwärmen von Phtalid mit Zinkchloridammoniak, oder wenn man es beim Siedepunkt mit Ammoniak behandelt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CH_2\end{matrix}\right\rangle O + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}NH\\ \\CH_2\end{matrix}\right\rangle O + H_2O.$$

Einfacher erhält man es durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Phtalimid, $C_6H_4(C_2O_2)NH$ (§. 437). Es ist leicht in Weingeist und heissem Wasser löslich, krystallisirt in Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 150⁰ und siedet bei 337⁰. Setzt man Natriumnitrit zu seiner salz-

[1] Racine, Ber. deutsch. chem. Ges. 19. 778. [2] Guareschi, Ann. Chem. Pharm. 222, 282. [3] Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1155.

sauren Lösung, so scheiden sich gelbe Nadeln von Nitrosophtalimidin aus, welches bei 156° schmilzt und durch Natronlauge leicht in Orthomethoxylbenzoësäure verwandelt wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}N{-}NO\\ \quad>O\\ CH_2\end{array}\right. + NaOH = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO_2Na\\ \\ CH_2.OH\end{array}\right. + N_2.$$

Aus der Lösung fällt Salzsäure, je nach der Temperatur, die Säure oder Phtalid, welches letztere man am geeignetsten auf diese Weise aus Phtalimid darstellt, da dieses sehr leicht aus Phtalsäure erhalten wird [1]).

Methylphtalimidin, $C_8H_6O(NCH_3)$, bildet sich durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Methylphtalimid und ist leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, aus welchen es in grossen Tafeln krystallisirt, die bei 120° schmelzen; es siedet ohne Zersetzung bei etwa 300° [2]).

Phenylphtalimidin oder Phtalidanil erhält man durch Erhitzen von Phtalid mit Anilin auf 200° bis 220°:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \\ CH_2\end{array}\right\rangle O + H_2N.C_6H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}N.C_6H_5\\ \quad>O\\ CH_2\end{array}\right. + H_2O.$$

Es krystallisirt aus Weingeist in schönen, silberglänzenden Blättchen, welche bei 160° schmelzen (Hessert).

Phtalidhydrazid, $C_{14}H_{12}N_2O$, bildet sich beim längeren Erwärmen von Phtalid mit Phenylhydrazin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ \quad>O\\ CO\end{array}\right. + N_2H_3.C_6H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ \quad>O\\ C{=}N_2H.C_6H_5\end{array}\right. + H_2O.$$

Es krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in silberglänzenden, bei 165° schmelzenden Nädelchen [3]).

Paranitrophtalid, $C_8H_5(NO_2)O_2$, entsteht, wenn man 20 g Phtalid in der zehnfachen Menge Schwefelsäure löst und unter Kühlung eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in 80 g Schwefelsäure unter Kühlung zufliessen lässt. Es bildet lange, farblose Nadeln, welche bei 141° schmelzen, in kaltem Wasser fast nicht, in heissem schwer, leichter in Weingeist und leicht in Benzol löslich sind. Mit alkoholischem Kali giebt es eine charakteristische violette Färbung und in Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe. Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus der abgekühlten Lösung die Paranitromethoxylbenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)(CH_2.OH)CO_2H$, ab, welche in mikroskopi-

[1]) Gräbe, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2598; **18**, 1408. [2]) Gräbe u. Pictet, ibid. **18**, 1173. [3]) V. Meyer und Münchmeyer, ibid. **19**, 1706 und 2132.

schen, zu Rosetten vereinigten Nadeln krystallisirt, äusserst leicht in Aether und leicht in Weingeist und heissem Wasser löslich ist. Sie schmilzt bei 129° und zerfällt bei höherer Temperatur in Wasser und Nitrophtalid.

Paramidophtalid, $C_8H_5(NH_2)O_2$, entsteht durch Reduction der vorhergehenden Verbindung und ist fast nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leichter in Chloroform löslich, aus welchem es in kurzen Prismen krystallisirt, die bei 178° schmelzen. Sein Hydrochlorat bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Es löst sich auch in Alkalien, wobei Salze der Paramidomethoxylbenzoësäure entstehen. Die freie Säure konnte nicht erhalten werden.

Erhitzt man Paranitrophtalid mit Jodwasserstoff und Phosphor, so entsteht γ-Amidorthotoluylsäure [1]).

Orthonitrophtalid erhielten Beilstein und Kurbatow, neben der entsprechenden Nitrophtalsäure, als sie α-Nitronaphtalin mit einer essigsauren Lösung von Chromtrioxid oxydirten. Sie erwähnen, dass der Körper die Formel des Nitrophtaldehyds habe, aber, da er durch die obige Oxydationsflüssigkeit nur schwierig angegriffen werde, ihm wohl eine andere Constitution zukomme [2]). Aus seinen Eigenschaften ergiebt sich, dass er Orthonitrophtalid ist [3]).

Dasselbe krystallisirt in Blättchen, welche bei 136° schmelzen, in Weingeist und Chloroform viel leichter löslich sind, als die Paraverbindung und sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohre wird es glatt in v-Nitrophtalsäure übergeführt (Hönig).

Aldehyde, $C_6H_4(CHO)_2$ und Aldehydsäuren, $C_6H_4(COH)CO_2H$.

(432) Phtalaldehyd. Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf siedendes Orthoxylol, sowie, wenn man es mit der achtfachen Menge von Phosphorpentachlorid auf 195° erhitzt, bildet sich Orthoxylidentetrachlorid, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, welches aus Aether in grossen, triklinen Prismen krystallisirt, die bei 89° schmelzen. Es siedet bei 273° bis 274° und geht beim Erhitzen mit Wasser in Phtalaldehyd über, der auch durch Oxydation von Phtalalkohol entsteht und eine ölige Flüssigkeit ist, welche noch nicht rein erhalten wurde, da sie, wie es scheint, leicht in das isomere Phtalid übergeht (Hjelt). Nach Colson und Gautier ist Phtalaldehyd ein gelber, krystallinischer, bei 52° schmelzender Körper. Mit Ammoniak giebt er eine tief blaue oder grüne Färbung und dann einen braunen Niederschlag [4]).

[1]) Hönig, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 3447. [2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 217. [3]) Guareschi, ibid. 222, 283; Hönig, loc. cit. [4]) Hjelt, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2879; 19, 411; Colson u. Gautier, Bull. Soc. chim. 45, 6 und 506.

Phtalaldehydsäure bildet sich beim Erwärmen von Monobromphtalid mit Wasser[1]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHBr\\CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\CO.OH\end{matrix}\right. + HBr.$$

Man erhält sie auch, wenn man Orthoxylol mit der 12·5fachen Menge von Phosphorpentachlorid auf 200^0 erhitzt und das gebildete Xylidenylpentachlorid, $C_6H_4(CHCl_2)CCl_3$, mit Wasser kocht (Colson und Gautier). Sie bildet citronengelbe Krystalle, welche bei 98^0 bis 100^0 schmelzen und in Wasser leicht löslich sind. Ihre Phenylhydrazinverbindung krystallisirt in feinen, gelben Nadeln.

Isophtalaldehyd erhält man aus Metaxylidentetrachlorid, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, das eine bei 273^0 siedende Flüssigkeit ist, gerade so, wie Phtalaldehyd aus der Orthoverbindung. Er ist eine ölige Flüssigkeit, welche, sowie ihre wässerige Lösung, mit Ammoniak erst eine grüne Färbung und dann einen braunen Niederschlag giebt (Colson und Gautier).

Terephtalaldehyd, $C_6H_4(CHO)_2$, erhielt Grimaux durch Kochen von Paraxylenchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, mit Wasser und Bleinitrat[1]), und Löw stellte ihn in derselben Weise aus Paraxylenbromid dar[2]).

Ferner entsteht er, wenn man Paraxylol mit der achtfachen Menge Phosphorpentachlorid auf 190^0 erhitzt, wobei sich Paraxylidentetrachlorid bildet, welches schöne, bei 93^0 schmelzende Krystalle bildet und beim längeren Kochen mit Wasser in den Aldehyd übergeht (Colson und Gautier).

Er ist sehr schwer in kaltem Aether, leicht in Weingeist und ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, aus welchem er in feinen Nadeln krystallisirt, die bei 116^0 schmelzen. Mit saurem Natriumsulfit bildet er eine in Wasser leicht lösliche Verbindung. Concentrirte Natronlauge zersetzt ihn unter Bildung von Paramethoxylbenzoësäure, Paraxylylenalkohol und Terephtalsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. .$$

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.OH\\CH_2.OH\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. .$$

Terephtalaldehyd entsteht auch, wenn man Paraxylylenbromid in kalter, concentrirter Salpetersäure löst. Nebenbei bildet sich die Verbindung $C_{24}H_{20}Br_2O_4$, welche nicht in Wasser, aber leicht in Aether löslich ist, aus dem sie in abgestumpften Nadeln krystallisirt, die bei

[1]) Racine, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 778. [2]) Jahresber. Chem. 1876, 490; Colson und Gautier, loc. cit. [3]) Ann Chem. Pharm. 231, 361.

80⁰ schmelzen und beim Erhitzen mit Wasser in Terephtaldehyd, Paraxylylenalkohol und Bromwasserstoff zerfallen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4<\begin{array}{l}CHO\\CHBr.O.CH_2\end{array}\!\!\searrow \\ C_6H_4<\begin{array}{l}CHBr.O.CH_2\\CHO\end{array}\!\!\nearrow \end{array} C_6H_4 + 2\,H_2O =$$

$$2\,C_6H_4<\begin{array}{l}CHO\\CHO\end{array} + \begin{array}{l}HO.CH_2\\HO.CH_2\end{array}>C_6H_4 + 2\,HBr.$$

Es ist sehr bemerkenswerth, dass concentrirte Salpetersäure auf Paraxylylenbromid oxydirend und nicht nitrirend, wie auf Benzylchlorid einwirkt[1]).

Xylylidendiamin, $C_8H_8N_2$, scheidet sich beim Stehen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Terephtaldehyd in äusserst spröden, glasartigen Krystallen aus:

$$C_6H_4<\begin{array}{l}CHO\\CHO\end{array} + 2\,NH_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CH{=}NH\\CH{=}NH\end{array} + 2\,H_2O.$$

Es entsteht auch, wenn man trockenes Ammoniak über den Aldehyd leitet und wird durch Säuren, sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder in Ammoniak und den Aldehyd gespalten.

Hydrobenzamidtrialdehyd, $N_2(CH.C_6H_4.CHO)_3$, bildet sich durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Terephtalaldehyd, als ein weisses, aus verfilzten mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver, das in Wasser und Weingeist unlöslich ist und von Säuren unter Rückbildung des Aldehyds gelöst wird[2]).

Nitroterephtaldehyd, $C_6H_3(NO_2)(CHO)_2$. Um denselben darzustellen, wird die auf 105⁰ erwärmte Lösung des Aldehyds mit der gleichen Menge in Schwefelsäure gelöstem Salpeter versetzt, 10 bis 15 Minuten auf der Temperatur von 110⁰ bis 115⁰ gehalten, dann in Wasser gegossen und das Product mit Aether ausgezogen. Er ist sehr leicht in Weingeist, schwerer in heissem Wasser und Aether löslich, aus welchem er in Rhomboëdern krystallisirt, die bei 86⁰ schmelzen und in grossen Nadeln sublimiren. Erwärmt man ihn mit Natronlauge und Aceton, so bildet sich ein blaues Indigoderivat (§. 286) (Löw).

Terephtalaldehydsäure, $C_6H_4(CHO)CO_2H$, entsteht, neben Terephtalsäure, durch Oxydation des Aldehyds mit Chromsäurelösung. Sie ist in Aether und Chloroform nicht leicht, in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, welche bei 246⁰ schmelzen und in schönen Nädelchen sublimiren. Sie bildet ein in Wasser leicht lösliches Baryumsalz, sowie ein schwer lösliches Silbersalz, und reducirt ammoniakalische Silberlösung nur nach langem Kochen.

[1]) Löw, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2072. [2]) Oppenheimer, ibid. **19**, 574.

Der Aethylester, $C_6H_4(CHO)CO_2.C_2H_5$, bildet schöne, zu Gruppen vereinigte, spiessige Krystalle, reducirt ammoniakalische Silberlösung leicht beim Erwärmen und zeigt überhaupt die Reactionen des Benzaldehyds (Löw).

Hydrobenzamidtricarbonsäure, $N_2(CH.C_6H_4.CO_2H)_3$, entsteht nicht durch Einwirkung von Ammoniak auf die Aldehydsäure, aber durch Oxydation des Hydrobenzamidtrialdehys mit Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Täfelchen (Oppenheimer).

Nitroterephtalaldehydsäure, $C_6H_3(NO_2)(CHO)CO_2H$ (2:1:4), wird ähnlich wie Nitroterephtalaldehyd gewonnen. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen, vierseitigen Nadeln, welche bei 160° schmelzen. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Aceton geht sie in Indigocarbonsäure, $C_{16}H_8N_2O_2(CO_2H)_2$, über, womit bewiesen ist, dass das Nitroxylyl sich zur Aldehydgruppe in der Orthostellung befindet.

Neben ihr entsteht auch in kleiner Menge die isomere Säure ($NO_2:COH:CO_2H = 3:1:4$), welche bei 184° schmilzt (Löw).

Die Phtalsäuren, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CO_2H}$.

(433) Durch Kochen von Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, mit Salpetersäure erhielt Laurent 1836 die Naphtalinsäure (*acide naphtalique*), $C_{10}H_6O_5$ [1]), für welche Marignac die Formel $C_8H_6O_4$ aufstellte, die Laurent bestätigte. Er fand, dass sie auch, neben anderen Producten, beim Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure entsteht und sich dabei stets Oxalsäure bildet[2]). Da sie nicht mehr der Naphtalinreihe angehört, so nannte er sie Phtalinsäure oder Phtalsäure (*acide phtalique*)[3]). Wie Marignac zeigte, zerfällt sie beim Erhitzen mit Kalk in Benzol und Kohlendioxid[4]).

Bei seiner Untersuchung über die Farbstoffe der Krappwurzel fand Schunck, dass Alizarin durch Oxydation in Alizarinsäure, $C_{14}H_{10}O_7$, übergeht[5]), welche nach Gerhardt identisch mit Phtalsäure ist[6]), was Strecker und Wolff bestätigten[7]). Auch die Naphtessäure (*acide naphtesique*), $C_{10}H_6O_4$, welche Laurent durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Naphtalin erhalten hatte[8]), wurde von Scheibler[9]) und F. Lossen als Phtalsäure erkannt; Letzterer fand, dass sie auch durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Naphtalin entsteht[10]).

1) Ann. chim. phys. **61**, 114; Ann. Chem. Pharm. **19**, 38. 2) Ibid. **38**, 13. 3) Ibid. **41**, 107. 4) Ibid. **42**, 215. 5) Ibid. **66**, 197. 6) Compt. rend. trav. chim. 1849, 222. 7) Ann. Chem. Pharm. **75**, 12. 8) Revue scient. **14**, 560; Compt. rend. **21**, 36. 9) Ber. deutsch. chem. Ges. **1**, 125. 10) Zeitschr. Chem. **10**, 419; Ann. Chem. Pharm. **144**, 71.

Eine damit isomere Verbindung stellte Cailletet 1847 durch Erhitzen von Terpentinöl (*essence de térébenthine*) mit verdünnter Salpetersäure dar und nannte sie deshalb Terephtalsäure (*acide téréphtalique* [1]). Fünf Jahre vorher hatte schon Persoz durch Oxydation des im Samen des römischen Kümmels (*Cuminum Cyminum*) enthaltenen ätherischen Oels die Cuminocyminsäure (*acide cumino-cyminique*) erhalten, aber nicht analysirt [2]). Als dann Hofmann die Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$, durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat reinigen wollte, fand er, dass sie dabei zu Insolinsäure, $C_9H_8O_4$, oxydirt wird, welche er auch aus Römisch-Kümmelöl erhielt und die, wie er hervorhob, der Terephtalsäure sehr ähnlich ist [3]), worauf H. Müller und Warren de la Rue zeigten, dass dieselben identisch sind [4]).

Eine dritte Säure wurde dann von Fittig durch Oxydation des Isoxylols erhalten und Isophtalsäure genannt [5]).

Wie man die Stellung der Carboxyle in den drei Phtalsäuren festgestellt hat, ist schon früher ausführlich besprochen worden (§. 29, 30, 33). Seitdem hat Nölting einen weiteren, sehr einfachen Beweis beigebracht. Man erhält die drei Säuren glatt durch Oxydation der drei Dimethylbenzole mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat. Aus Paraxylol erhält man Terephtalsäure, und beim Nitriren giebt es nur ein Nitroxylol, während Orthoxylol zu Phtalsäure oxydirt wird und zwei Nitroxylole liefert, Metaxylol oder Isoxylol, dem die Isophtalsäure entspricht, aber deren drei. Folglich ist die Stellung der Carboxyle in:

Phtalsäure	1 : 2
Isophtalsäure	1 : 3
Terephtalsäure . . .	1 : 4.

Dieser Beweis ist ganz analog dem von Körner für die Stellung der Bromatome in den drei Dibrombenzolen und dem von Griess für die Constitution der Diamidobenzole (§. 34, 35) [6]).

Phtalsäure.

(434) Dieselbe wird am einfachsten durch Oxydation von Orthoxylol oder Orthotoluylsäure [7]) mit Kaliumpermanganat oder verdünnter Salpetersäure [8]) erhalten. Carius fand, dass sie auch in kleiner Menge entsteht, wenn man Benzol oder Benzoësäure mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelt [9]), wobei sich wahrscheinlich zuerst Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$, bildet (§. 50). Nach Guyard

[1]) Ann. chim. phys. [3] 21, 28. [2]) Journ. prakt. Chem. 24, 55; Compt. rend. 33, 433. [3]) Ann. Chem. Pharm. 97, 197. [4]) Ibid. 121, 86. [5]) Ibid. 148, 11. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2687. [7]) Weith, ibid. 7, 1057. [8]) Piccard, ibid. 12, 579. [9]) Ann. Chem. Pharm. 148, 60.

Fig. 16.

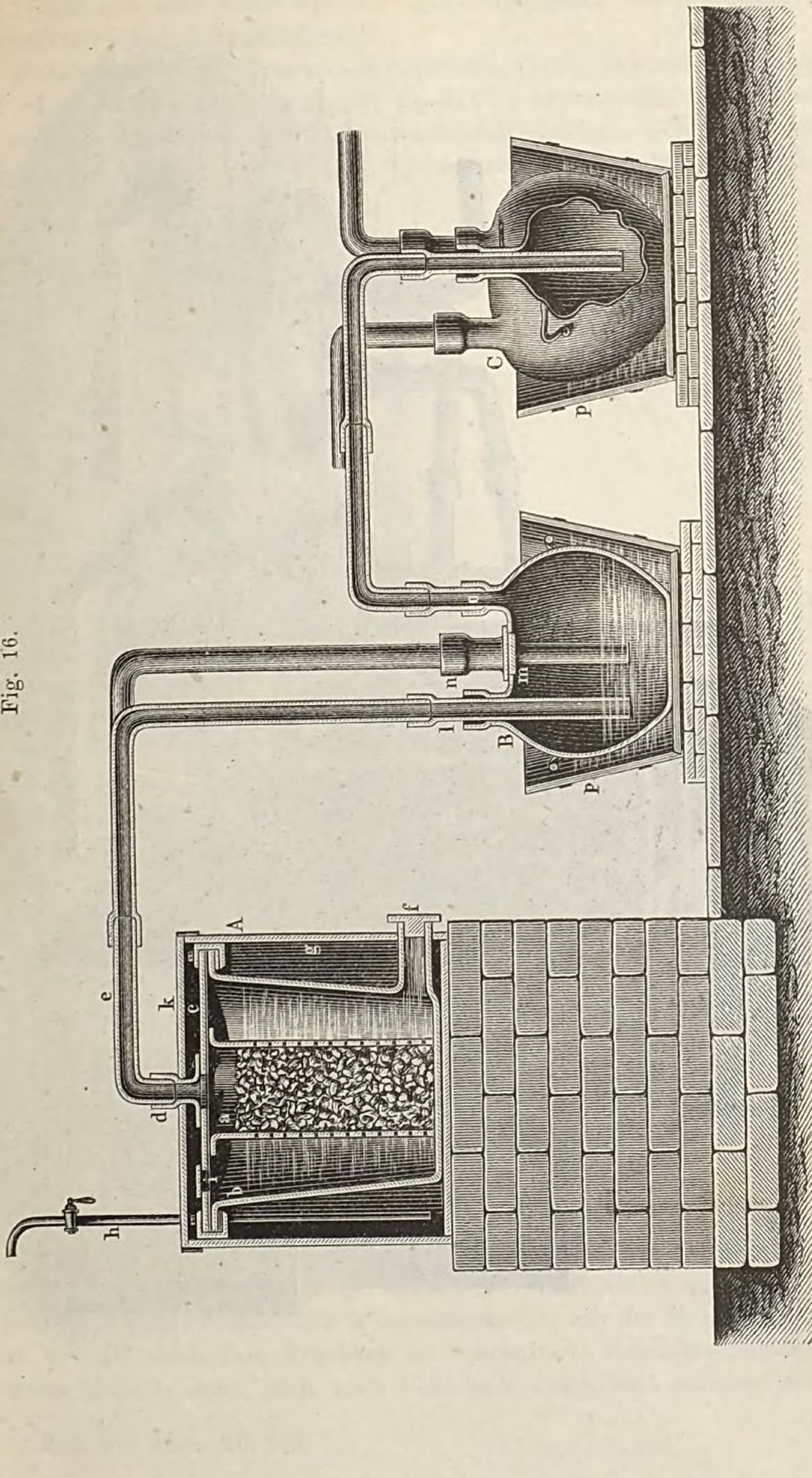
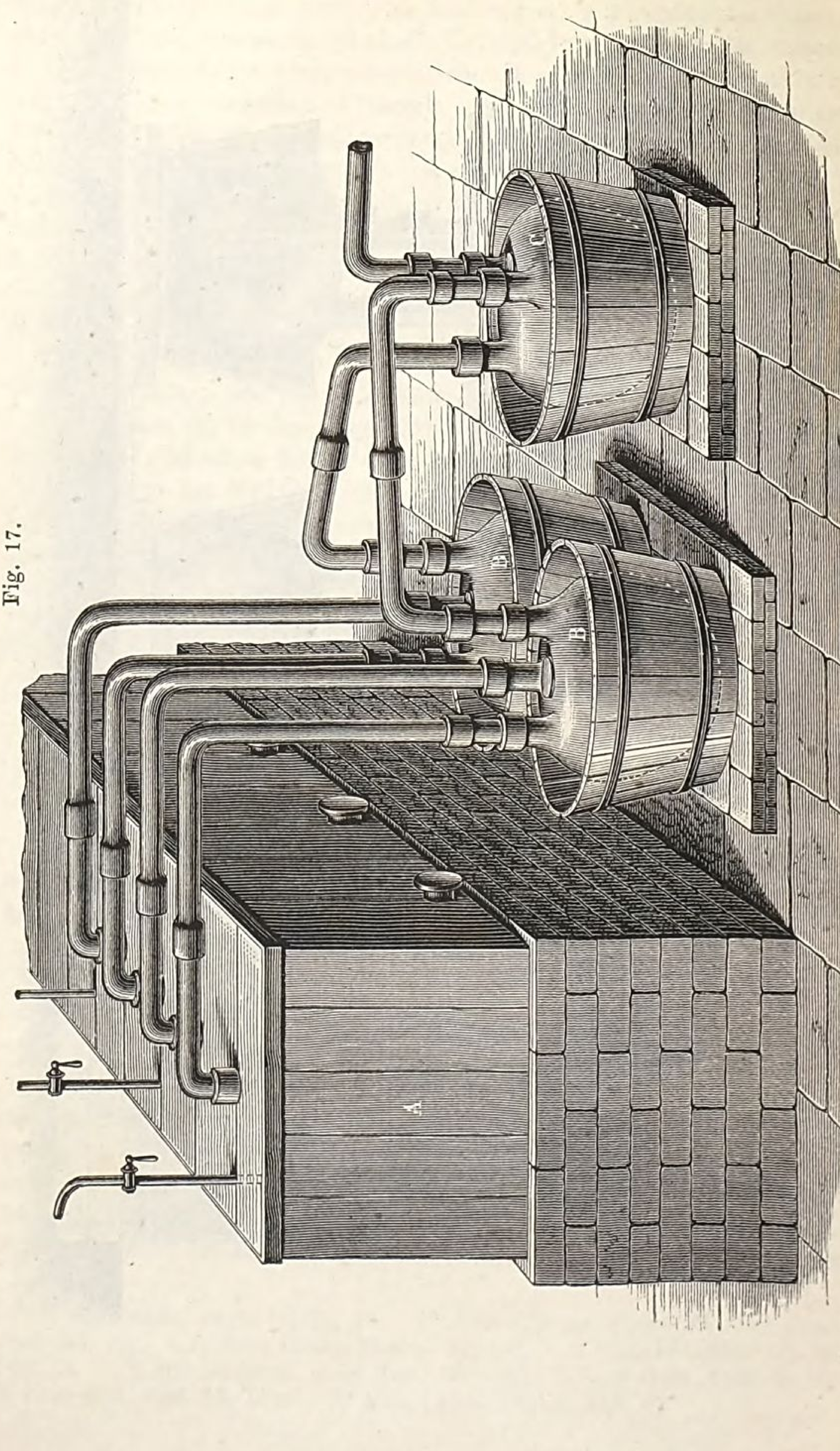


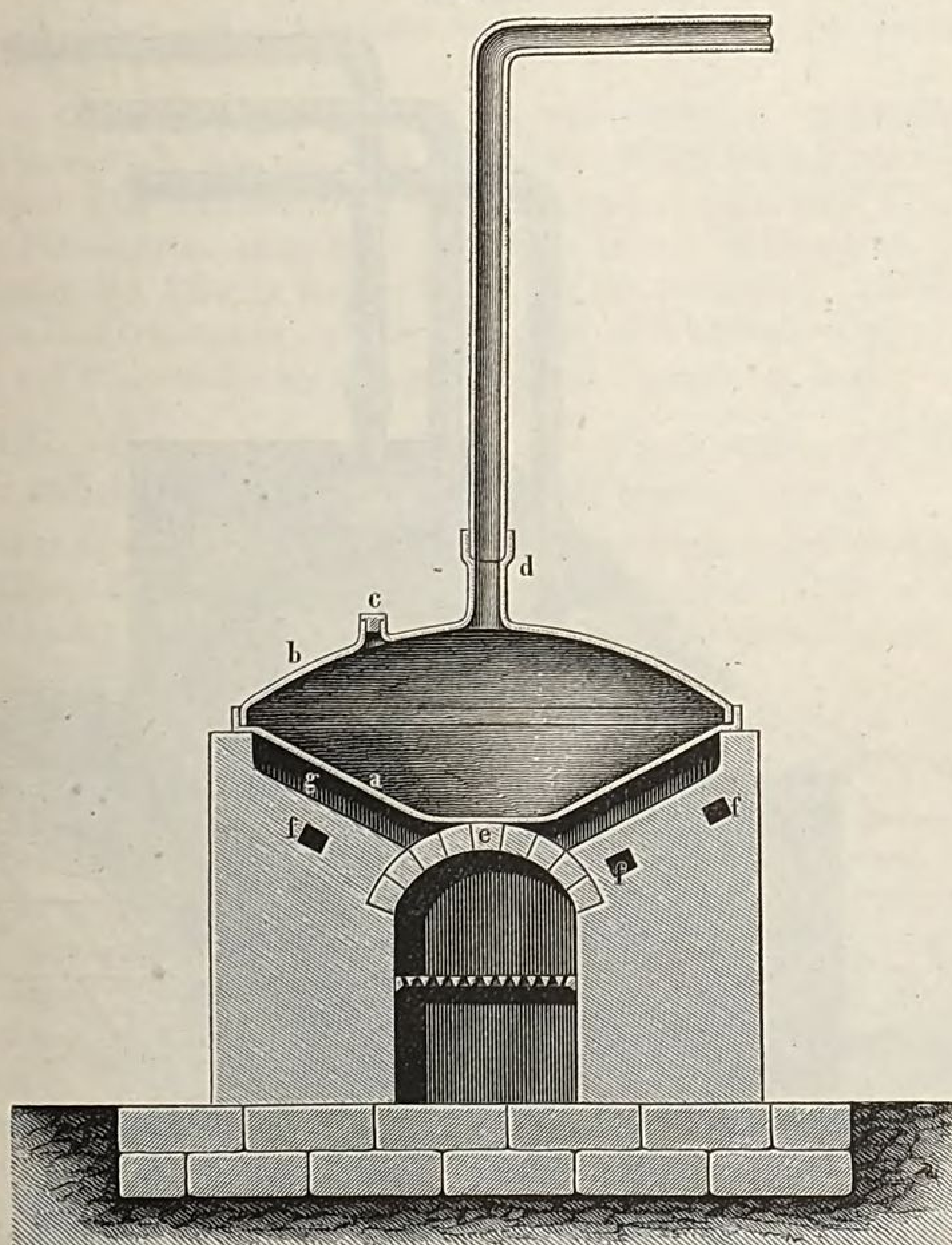
Fig. 17.



erhält man sie auch beim Erhitzen eines Gemisches von Salicylsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure [1]).

Phtalsäure wird im Grossen aus Naphtalin, $C_{10}H_8$, gewonnen, welches man zunächst in das Tetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, verwandelt, indem man Chlor in den geschmolzenen Kohlenwasserstoff einleitet, wobei man den Apparat, der in Fig. 16 und 17 (a. v. S.) dargestellt ist, benutzt. Die Masse

Fig. 18.

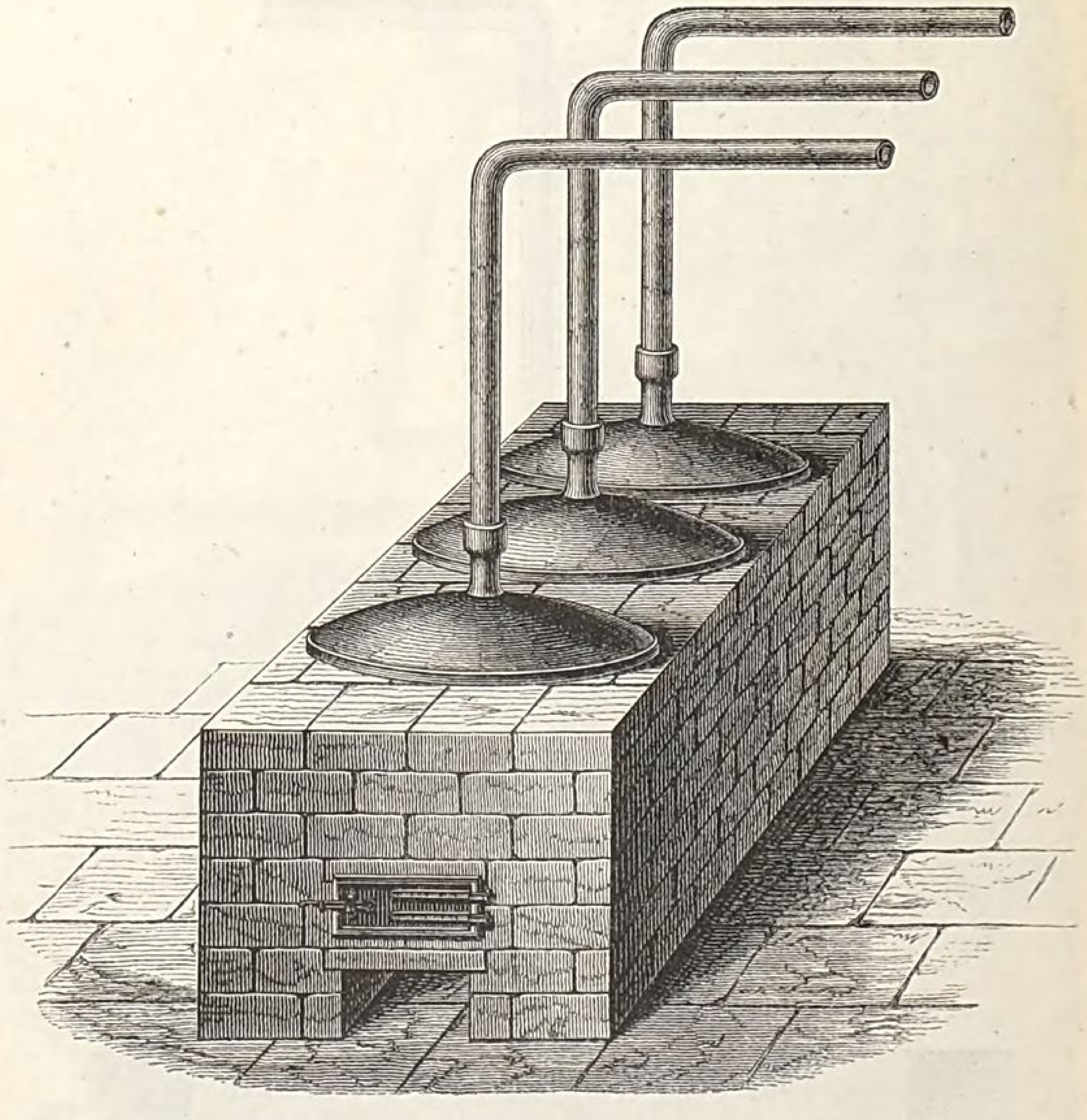


erhitzt sich dabei so stark, dass man mit Wasser kühlen muss, damit die Temperatur nicht über 160^0 bis 170^0 steigt, weil sonst Verkohlung eintreten würde. Man gewinnt das Tetrachlorid auch, indem man Naphtalin mit Wasser und Kaliumchlorat zusammenreibt, aus der Masse Kugeln formt und sie nach dem Trocknen in concentrirte Salzsäure einträgt. Statt des Chlorats kann man auch Chlorkalk anwenden, welchen man

[1]) Bull. Soc. chim. 29, 248.

mit Naphtalin zu Kuchen zusammenpresst. Man erwärmt dann einen Theil des Chlorids mit fünf bis sechs Theilen Salpetersäure vom specif. Gew. 1·35 in flachen Gefässen aus Steingut, welche in einem Luftbade erhitzt werden [Fig. 18 (a. v. S.), Fig. 19]. Die Dämpfe, welche entweichen, werden verdichtet und zu weiteren Operationen verwendet. Durch Umkrystallisiren wird die Säure gereinigt; in der Technik wird

Fig. 19.



das Product sofort der Destillation unterworfen und so in das Anhydrid verwandelt. Die Ausbeute beträgt 30 Proc. vom Naphtalin[1]).

Phtalsäure bildet sich auch, wenn man Naphtalin mit 20 Thln. Salpetersäure vom specif. Gew. 1·15 auf 130^0 erhitzt, wobei man 40 Proc. der theoretischen Ausbeute erhält[2]).

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Blättchen oder

[1]) Schultz, Steinkohlentheer, S. 540; s. E. Fischer, Ber. deutch. chem. Ges. **11**, 735; Depouilly, Ann. Chem. Pharm. **137**, 373. [2]) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. **202**, 215.

glänzenden, rhombischen Prismen [1]), welche sich bei 11·5° in 130 Theilen Wasser lösen.

100 Theile	Aether,	absoluter Alkohol,	Weingeist von 90 Proc.
lösen bei 15°	0·684	10·08	11·70 Theile [2]).

Ueber ihren Schmelzpunkt liegen verschiedene Angaben vor, was darauf beruht, dass sie beim Erhitzen leicht in Wasser und das Anhydrid zerfällt. Nach Lossen findet dieses schon bei 184° statt, während nach Adór ganze Krystalle bei 213° schmelzen, ihr Pulver aber bei 203° [3]).

Von Chromsäurelösung wird sie beim Erhitzen vollständig verbrannt [4]), weshalb man sie nicht vermittelst dieses Oxydationsmittels aus Orthoxylol oder anderen Orthoverbindungen, welche zwei kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten, darstellen kann. Während sie bei der Destillation mit Kalk in Kohlendioxid und Benzol zerfällt, geht sie beim Erhitzen des Gemisches auf 330° bis 350° in Benzoësäure über, welche früher auf diese Weise im Grossen gewonnen wurde (§. 289).

(435) Die normalen Phtalate der Alkalimetalle sind leicht in Wasser löslich und krystallisiren in Blättchen oder Schuppen.

Saures Ammoniumphtalat, $C_8H_5O_4(NH_4)$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des normalen Salzes in schönen rhombischen, sechsseitigen Tafeln, Prismen oder Pyramiden ab, welche leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich sind.

Calciumphtalat, $C_8H_4O_4Ca + H_2O$, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirt in glänzenden, rhombischen Prismen [5]).

Saures Baryumphtalat, $(C_8H_5O_4)_2Ba$, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen, rhombischen Prismen.

Normales Baryumphtalat, $C_8H_4O_4Ba$, erhält man durch Fällen des normalen Ammoniumsalzes mit Baryumchlorid, oder beim Vermischen heisser Lösungen der Säure und Aetzbaryt, in weissen Schüppchen oder seideglänzenden Nadeln, welche auch in heissem Wasser nur wenig löslich sind. Dampft man die Lösung ab, so scheidet sich ein basisches Salz in krystallinischen Häuten ab (Carius, Hermann).

Bleiphtalat, $C_8H_4O_4Pb$, ist ein krystallinischer, aus Schuppen bestehender Niederschlag.

Kupferphtalat, $C_8H_4O_4Cu + H_2O$, krystallisirt in glänzenden, blauen, rhombischen, in heissem Wasser leicht löslichen Prismen (Hermann).

Silberphtalat, $C_8H_4O_4Ag_2$, bildet ein leichtes, krystallinisches

[1]) Scheibler, Ber. deutsch. chem. Ges. **1**, 125; Groth, Jahresb. Chem. 1870, 5. [2]) Bourgoin, Bull. Soc. chim. **29**, 247. [3]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 230. [4]) Fittig und Bieber, ibid. **156**, 242. [5]) Hermann, ibid. **151**, 77.

Pulver, welches in Wasser ziemlich löslich ist und beim raschen Erhitzen verpufft.

Ester der Phtalsäure entstehen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung der Säure und die eines Alkyljodids auf ihr Silbersalz. Man hat die zwei folgenden dargestellt, welche geruchlose Flüssigkeiten sind [1]):

	Siedepunkt
Methylphtalat, $C_6H_4(CO_2.CH_3)_2$	280°
Aethylphtalat, $C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_2$	294°

Phtalyloxid oder Phtalanhydrid, $(C_6H_4.CO)_2O$, entsteht beim Erhitzen der Säure, sowie, wenn man sie mit Acetylchlorid erwärmt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + CH_3.COCl = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + CH_3.CO.OH + HCl.$$

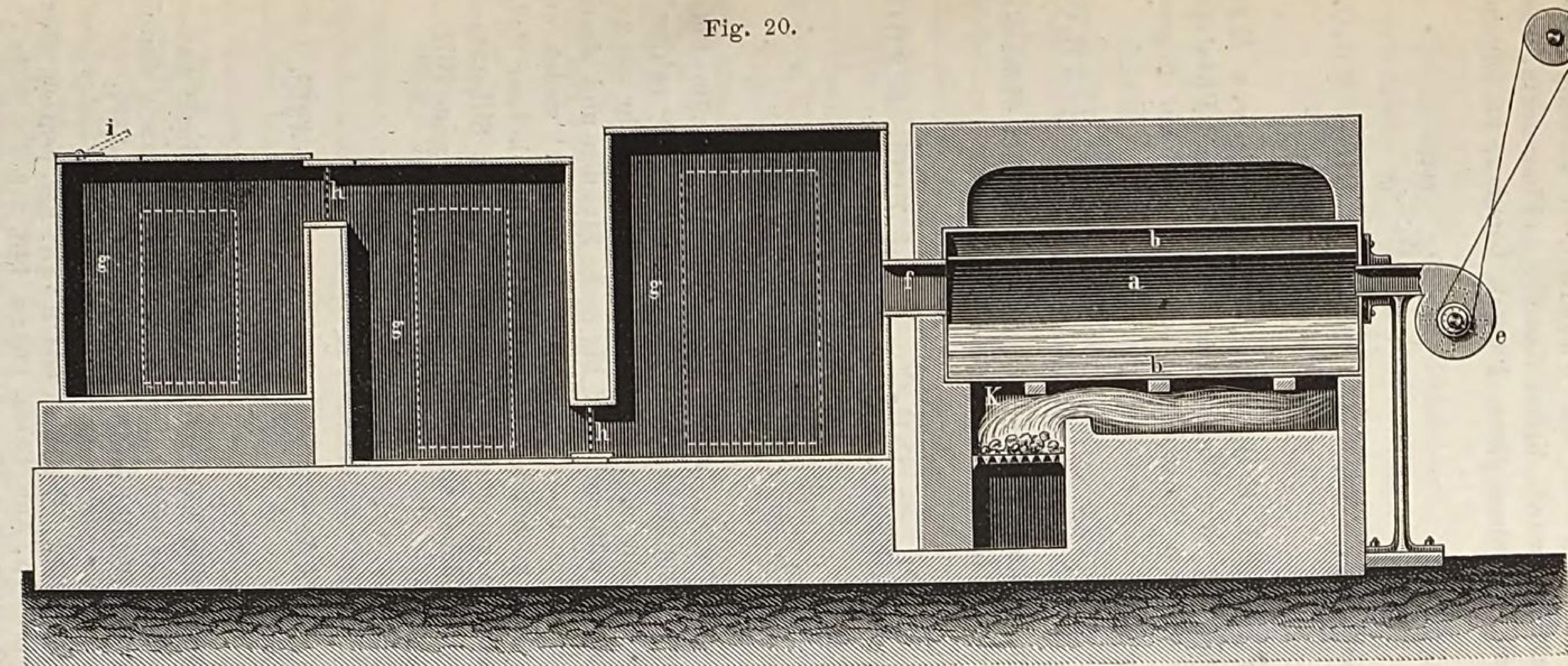
Wenn man die Essigsäure und das überschüssige Acetylchlorid verjagt, bleibt das Anhydrid in schönen Prismen zurück [2]). Im Grossen gewinnt man es durch Sublimation von Phtalsäure in einem Strom von Luft oder besser Kohlendioxid, wobei man den Apparat (Fig. 20) benutzt [3]). Man erhält es so in langen, weissen, rhombischen, biegsamen Nadeln, während beim raschen Erhitzen es als Flüssigkeit destillirt, die zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrt. Es schmilzt bei 128° und siedet bei 284·5° (Schultz, Gräbe), ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und geht beim Kochen damit langsam, in Gegenwart von Alkalien rascher in Phtalsäure über. Bei Einwirkung von Zinkstaub auf seine essigsaure Lösung entstehen Phtalid (§. 431), Zinkphtalat und Diphtalyl (s. unten) [4]). Man benutzt es zur Darstellung von Farbstoffen, sowie auch von vielen anderen Verbindungen, da es ein äusserst reactionsfähiger Körper ist. So vereinigt es sich unter Wasseraustritt mit Säureanhydriden und bildet mit Acetanhydrid die Phtalylessigsäure, $C_6H_4\begin{cases}C{=}CH.CO_2H\\CO\end{cases}\!\!>O$.

Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen verbindet es sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von Säuren; Benzol liefert Benzoylbenzoësäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + C_6H_6 = C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.C_6H_5\end{cases}.$$

[1]) Gräbe u. Born, Ann. Chem. Pharm. **142**, 344; Gräbe, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 860. [2]) Anschütz, ibid. **10**, 235; Ann. Chem. Pharm. **226**, 1. [3]) Schultz, Steinkohlentheere. [4]) Wislicenus, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2178.

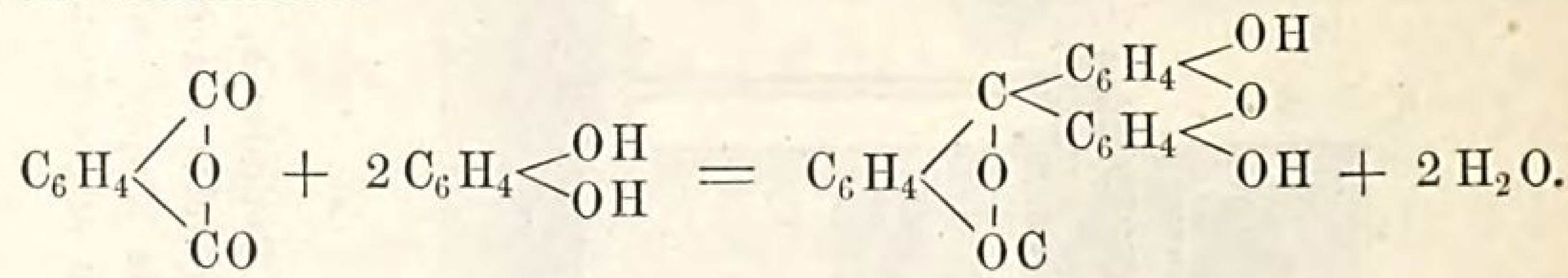
Fig. 20.



Apparat zur Sublimation von Phtalsäureanhydrid.

a Gusseiserner Cylinder zur Aufnahme der rohen Phtalsäure, befindet sich in einem schmiedeeisernen Cylinder *b*, welcher theilweise mit Oel, Phenathren etc. gefüllt ist. — *K* Feuerung. — *e* Ventilator, treibt die Dämpfe des Anhydrids durch *f* in die hölzernen, mit Packleinen überzogenen Kammern *g*. — *h* Weitmaschige Drahtsiebe. — *i* Leicht bewegliche Klappe zum Entweichen der eingeblasenen Luft. — Die Arbeitsthüren sind in der Zeichnung durch punktirte Linien angedeutet.

Besonders charakteristisch ist, dass es sich beim Erhitzen mit Phenolen unter Austritt von Wasser zu Phtaleïnen vereinigt. Wie schon bei Resorcin erwähnt wurde, liefert dasselbe so Fluoresceïn, dessen Bildung, die man zum Erkennen dieses Phenols benutzt, in folgender Weise stattfindet:



(436) Phtalylchlorid, $C_8H_4O_2Cl_2$, wurde zuerst von Hugo Müller durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure erhalten[1]. Analog anderem Säurechlorid sollte es sich auf folgende Weise bilden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + 2\,PCl_5 = C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 2\,POCl_3 + 2\,H_2O.$$

Seine nähere Untersuchung hat aber ergeben, dass ihm nicht diese Constitution zukommt. Es bildet sich in zwei Phasen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + PCl_5 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + POCl_3 + 2\,HCl.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + PCl_5 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}>O + POCl_3.$$

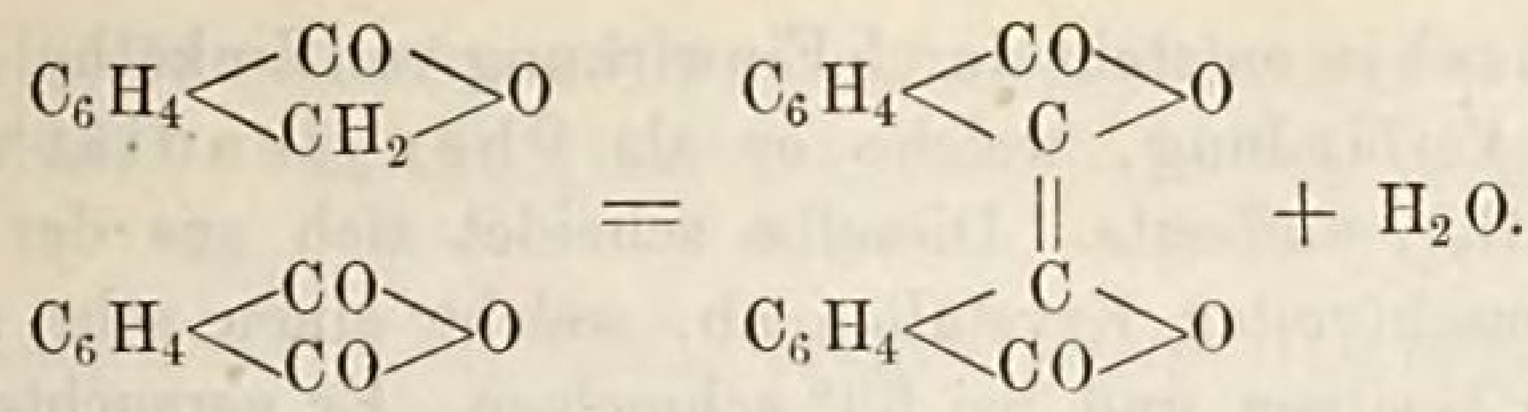
Man erhält es daher auch, wenn man gleiche Molecüle Phtalanhydrid und Phosphorpentachlorid 12 Stunden lang auf 170° erhitzt[2].

Um es darzustellen, kocht man Phtalsäure mit etwas mehr als zwei Molecülen Phosphorchlorid während fünf bis sechs Stunden und destillirt dann[3]. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 268° siedet und bei etwa 0° erstarrt. Von kochendem Wasser und selbst heisser Sodalösung wird es nur langsam zersetzt. Erhitzt man es mit Silberstaub, so entsteht Diphtalyl, welches später beschrieben wird; seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CCl_2\end{matrix}>O\\ \\C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}>O\end{matrix} + 4\,Ag = \begin{matrix}C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>O\\ \|\\C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O\end{matrix} + 4\,AgCl.$$

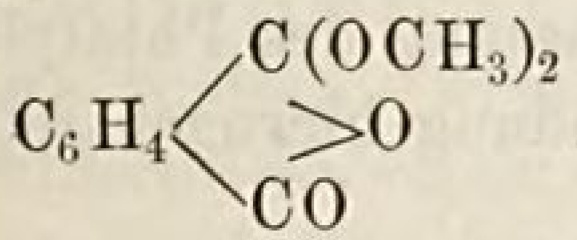
Dass es diese Constitution hat, geht nicht nur aus seinem ganzen Verhalten hervor, wonach es ein Dilacton ist, sondern auch daraus, dass es beim Erhitzen von Phtalid mit Phtalanhydrid entsteht[4]:

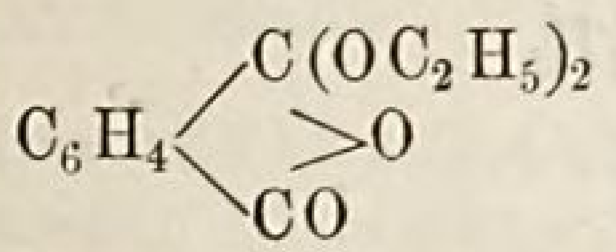
[1] Zeitschr. Chem. 1863, 257. [2] Claus und Hoch, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1187. [3] Wischin, Ann. Chem. Pharm. 143, 259. [4] Gräbe und Guye, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2851.



Durch Einwirkung von Phtalchlorid auf Natriummethylat und Natriumäthylat sind folgende Verbindungen erhalten worden:

Siedepunkt

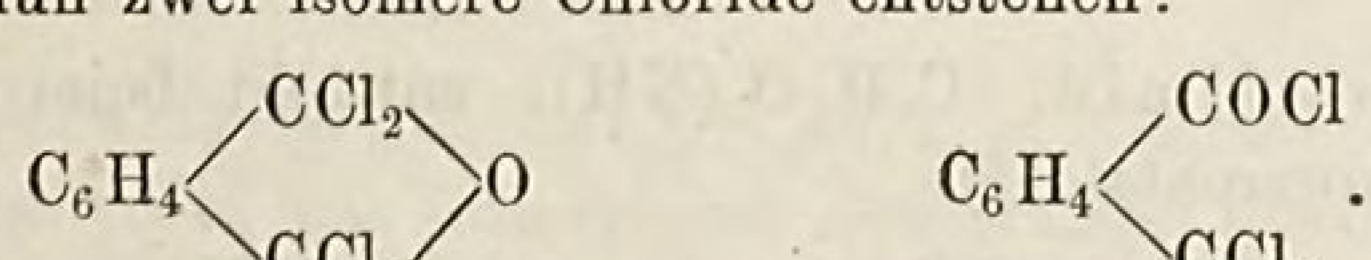
 280°

 294°

Dieselben sind Flüssigkeiten, welche bei derselben Temperatur sieden, wie die isomeren Phtalsäureester und sich von denselben nur durch ein etwas geringeres specifisches Gewicht unterscheiden. Dass sie mit letzteren nicht identisch sind, geht daraus hervor, dass Tetrachlorphtalsäure ganz andere Verbindungen liefert als ihr Chlorid; die so erhaltenen Ester sind nämlich krystallinisch und unterscheiden sich scharf von einander durch ihre Form und Schmelzpunkte [1]).

Der entsprechende Phenylester, $C_6H_4(CO)C(OC_6H_5)_2O$, entsteht beim Kochen von Phenol mit dem Chlorid und krystallisirt aus Weingeist in kleinen Prismen, welche bei 70° schmelzen [2]).

Erhitzt man Phtalylchlorid mit Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 210° bis 220°, so entstehen zwei isomere Chloride, $C_8H_4Cl_4O$, welche beide monosymmetrische Krystalle bilden; das eine schmilzt bei 47° und das andere, welches auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalid sich bildet, bei 88°. Der Theorie nach können nun zwei isomere Chloride entstehen:



Beide Verbindungen verhalten sich aber chemisch identisch; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge gehen sie in Phtalsäure über, und Phenol verwandelt sie in den oben erwähnten Phenylester, was auf eine physikalische Isomerie hinweist, aber alle Versuche, die eine Verbindung in die andere überzuführen, schlugen fehl (v. Gerichten).

Nach Claus und Hoch bildet sich nur das bei 88° schmelzende Tetrachlorid, welches gegen 274° siedet, und das man am besten durch 15 stündiges Erhitzen auf 245° erhält. Neben demselben entstehen auch Carbonylchlorid und Orthochlorbenzoylchlorid [3]).

[1]) Gräbe, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 860. [2]) Schreder, ibid. **7**, 705; v. Gerichten, ibid. **13**, 419. [3]) Ibid. **19**, 1187.

Nach Wischin entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phtalylchlorid eine Verbindung, welche er als Phenylendiäthylaceton, $C_6H_4(CO.C_2H_5)$, auffasste. Dieselbe scheidet sich aus der ätherischen Lösung in prachtvollen Krystallen ab, welche einen sehr angenehmen Fruchtgeruch besitzen und bei 52° schmelzen. Er versuchte vergebens, sie mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle zu verbinden; wie V. Meyer fand, ist es kein Keton, da es unmöglich ist, eine Hydroxylaminverbindung zu erhalten[1]). Bei der jetzigen Auffassung des Phtalylchlorids erklärt sich dies leicht, da Wischin's Verbindung hiernach folgende Constitution hat:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup C_2H_5 \\ & C & \\ C_6H_4 \diagup & & \diagdown O \\ & \diagdown CO \diagup & \end{matrix}$$

Das Succinylchlorid (Bd. III, §. 632) hat offenbar eine dem Phtalylchlorid analoge Constitution, welche seine Reduction zum Anhydrid oder Lacton der γ-Oxybuttersäure (§. 618 und 678) sehr einfach erklärt:

$$C_2H_4 \left\langle \begin{matrix} CCl_2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + 4\,H = C_2H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + 2\,HCl.$$

Phtalylsulfid oder Thiophtalsäureanhydrid, $C_8H_4O_2S$, bildet sich durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf Phtalylchlorid[2]) oder den oben erwähnten Phenylester[3]):

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CCl_2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + 2\,KSH = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CS \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + 2\,KCl + SH_2.$$

Es krystallisirt aus Weingeist in Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 114° und siedet bei 284°.

(437) Phtalimid, $C_8H_4O_2(NH)$, entsteht beim Erhitzen von saurem Ammoniumphtalat[4]):

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO.ONH_4 \\ CO.OH \end{matrix} \right. = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C{=}NH \\ >O \\ CO \end{matrix} \right. + H_2O.$$

Man erhält es auch durch Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid, Chlorid[5]) oder Sulfid[6]), sowie durch Erhitzen von Phtalsäure mit Ammonium- oder Kaliumthiocyanat[7]). Es ist in kaltem Wasser nicht, in kochendem schwer löslich und krystallisirt aus Aether in sechsseitigen Prismen, welche bei 228° schmelzen[8]) und in Blättchen sublimiren. Er-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 817. [2]) Schreder, ibid. **7**, 705. [3]) Gräbe und Zschokke, ibid. **17**, 1175. [4]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. **41**, 110. [5]) Kuhara, Americ. chem. Journ. **3**, 26. [6]) Gräbe u. Zschokke. [7]) Ossian Aschan, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1398. [8]) Cohn, Ann. Chem. Pharm. **205**, 301.

hitzt man es mit gelöschtem Kalk, so spaltet es sich in Kohlendioxid und Benzonitril [1]), und Zinn und Salzsäure reduciren es zu Phtalimidin (§. 432).

Kaliumphtalimid, $C_8H_4O_2(NK)$, erhält man durch Zusatz von weingeistigem Kali zu einer alkoholischen Lösung von Phtalimid in weissen Blättchen (Cohn).

Silberphtalimid, $C_8H_4O_2(NAg)$, wird als schwerer weisser Niederschlag erhalten, wenn man die wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat versetzt, oder eine weingeistige Lösung von Phtalimid mit ammoniakalischer Silberlösung fällt (Laurent).

Phtalaminsäure, $C_6H_4(CO.NH_2)CO_2H$. Das Ammoniumsalz derselben gewann Marignac durch Auflösen von Phtalanhydrid (wasserfreier Naphtalinsäure) in Ammoniak und nannte es Naphtalamid [2]). Dasselbe erhielt Laurent, als er Ammoniak zu einer heissen, weingeistigen Lösung des Anhydrids setzte [3]):

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + 2NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO.NH_2\\CO.ONH_4\end{cases}.$$

Das Barynmsalz bildet sich, wenn man Phtalimid mit Barytwasser kocht (Kuhara), und das Kaliumsalz entsteht beim anhaltenden Kochen von Kaliumphtalimid mit Wasser [4]). Einfacher gewinnt man es durch Einwirkung von 25procentiger Kalilauge auf Phtalimid [5]). Setzt man concentrirte Salzsäure zu der Lösung, so scheidet sich die Phtalaminsäure allmälig in grossen, kurzen, wasserhellen Prismen aus, welche bei 148° bis 149° schmelzen und wenige Grade höher in Wasser und Phtalimid zerfallen. Sie schmeckt rein sauer, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und wird davon langsam, schnell beim Kochen, in saures Ammoniumphtalat verwandelt (Aschan).

Aethylphtalimid, $C_8H_4O_2(NC_2H_5)$, erhält man durch Destillation von Phtalanhydrid mit wässerigem Aethylamin [6]); es krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 78·5° und siedet bei 276° bis 278° [7]).

Acetphtalimid, $C_8H_4O_2(NCO.CH_3)$, entsteht beim längeren Kochen von Phtalimid mit Acetanhydrid und bildet grosse Octoëder. Von Alkalien wird es schon in der Kälte, von Wasser beim Kochen in Essigsäure und Phtalimid gespalten [8]).

Phtalursäure entsteht beim Erhitzen von Phtalanhydrid mit Amidoessigsäure:

1) Laurent, Jahresb. Chem. 1868, 549. 2) Ann. Chem. Pharm. **42**, 219. 3) Ann. chim. phys. [3] **23**, 117. 4) Landsberg, Ann. Chem. Pharm. **215**, 198. 5) Ossian Aschan, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1401. 6) Michael, ibid. **10**, 1646. 7) Wallach u. Kamenski, ibid. **14**, 171. 8) Ossian Aschan, ibid. **19**, 1400.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + NH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}N.CH_2.CO_2H\\ >O\\ CO\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, dünnen Nadeln welche bei 191⁰ bis 192⁰ schmelzen und beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Phtalsäure und Amidoessigsäure zerfallen [1]).

Phenylphtalimid oder Phtalanil, $C_8H_4O_2(NC_6H_5)$, wird durch Destillation von Phtalsäure mit Anilin erhalten; es krystallisirt aus Weingeist in schönen Nadeln, welche bei 205⁰ schmelzen, aber schon bei niedrigerer Temperatur sublimiren [2]). Kocht man es mit Ammoniak und Weingeist, so geht es in Phtalanilsäure oder Phenylphtalaminsäure über:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}NC_6H_5\\ >O\\ CO\end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NH(C_6H_5)\\ CO.OH\end{matrix}\right. .$$

Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in Blättchen, welche bei 192⁰ schmelzen und bei stärkerem Erhitzen in Wasser und Phtalanil zerfallen.

Dem letzteren analoge Verbindungen erhält man aus den Substitutionsproducten des Anilins [3]), dessen Homologen [4]), den Amidophenolen [5]) und den Amidobenzoësäuren [6]).

Diphenylphtalaminsäure entsteht, wenn man gleiche Molecüle Phtalanhydrid und Diphenylamin erhitzt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + NH(C_6H_5)_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.N(C_6H_5)_2\\ CO.OH\end{matrix}\right. .$$

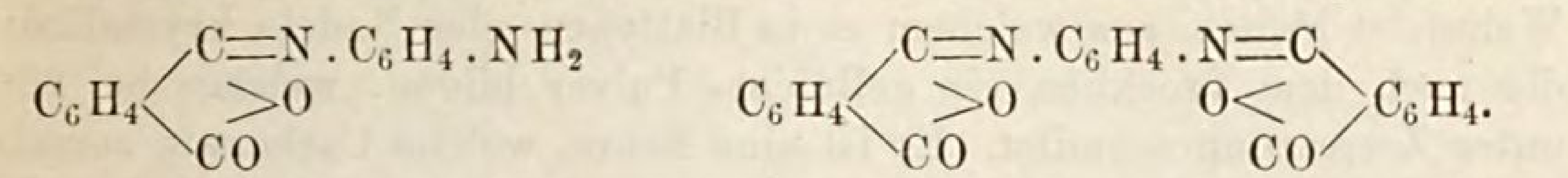
Sie ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Weingeist in kleinen, glänzenden, zu warzenförmigen Gruppen vereinigten Prismen, welche bei 147⁰ bis 148⁰ schmelzen [7]).

Wendet man zwei Molecüle Diphenylamin an, so entsteht das sogenannte Diphenylphtaleïn, welches sich auch durch Einwirkung des ersteren auf Phtalylchlorid bildet [8]); es ist ziemlich in Weingeist, leichter in Benzol löslich, aus dem es in grossen Prismen krystallisirt, welche bei 238⁰ schmelzen. Es hat folgende Constitution:

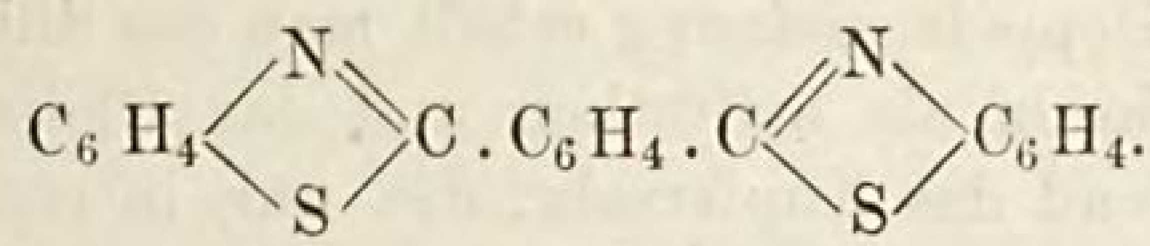
$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2N\diagdown\ \ \diagup N(C_6H_5)_2\\ C\\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O\end{matrix}$$

[1]) Drechsel, Journ. prakt. Chem. [2] 27, 418. [2]) Gerhardt und Laurent, Ann. chim. phys. [2] 24, 189; Döbner, Ann. Chem. Pharm. 210, 267. [3]) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 2260; Fröhlich, ibid. 17, 1801 u. 2679. [4]) Michael, ibid. 10, 579. [5]) Ladenburg, ibid. 9, 1528. [6]) Gabriel. [7]) Piutti, Gazz. chim. ital. 13, 542; 14, 470. [8]) Lellmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 830.

Aromatische Diamine bilden zwei Reihen von Verbindungen[1]), wie:

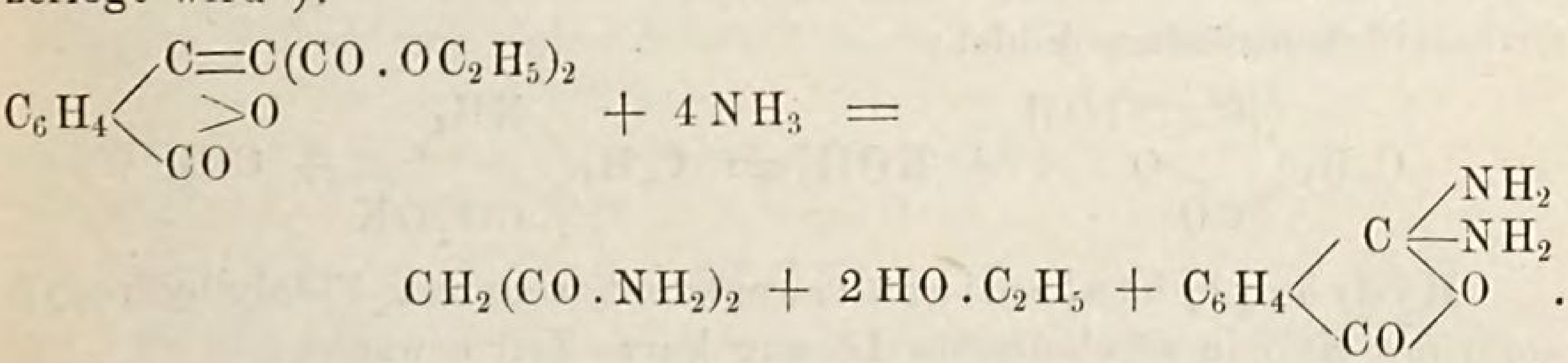


Erhitzt man Orthamidothiophenol mit Phtalanhydrid oder Phtalchlorid, so entsteht die Verbindung $C_{20}H_{12}N_2S_2$, die wohl folgende Constitution hat:



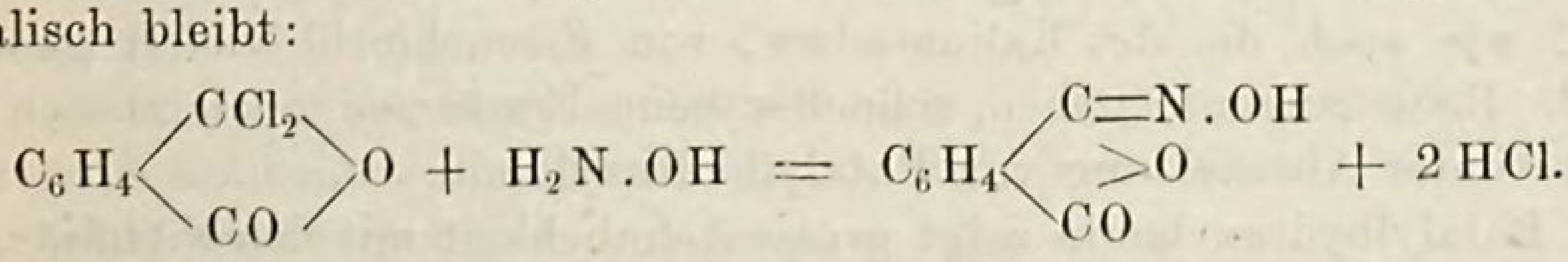
Dieselbe krystallisirt aus Weingeist in dünnen Nadeln oder dicken Prismen, welche bei 112° schmelzen; sie ist eine schwache Base, deren schwer lösliches Chlorhydrat gut krystallisirt, aber von Wasser leicht zersetzt wird[2]).

(438) Phtalyldiamid. Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Phtalylchlorid entsteht Phtalylmalonsäureester, welcher durch alkoholisches Ammoniak in Malonamid, Alkohol und Phtalyldiamid zerlegt wird[3]):



Dasselbe wird in ähnlicher Weise aus Phtalylacetessigester erhalten[4]) und bildet sich auch leicht, wenn man Phtalimid einige Stunden mit concentrirtem Ammoniak stehen lässt[5]). Es ist ein schimmerndes, aus mikroskopischen, stark lichtbrechenden Rhomboëdern bestehendes Pulver, das in Wasser und Weingeist schwer löslich ist und beim Erhitzen damit in Ammoniak und Phtalimid zerfällt. Erhitzt man es langsam, so schmilzt es bei 219° bis 220° zu einer klaren Flüssigkeit, wobei sich Ammoniak entwickelt und schliesslich Phtalimid zurückbleibt.

Phtalylhydroxylamin, $N(C_8H_4O_2)OH$, entsteht, wenn man zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin abwechselnd Natriumcarbonat und Phtalylchlorid setzt, so dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt:



[1]) Biedermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1160. [2]) Hofmann, ibid. **13**, 1233. [3]) Wislicenus, ibid. **17**, Ref. 529. [4]) Bülow, Ann. Chem. Pharm. **236**, 188. [5]) Ossian Aschan, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1398.

Es ist wenig in Wasser, nicht in Aether, aber leicht in kochendem Weingeist löslich, aus welchem es in Blättchen oder Nadeln krystallisirt, die nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver bilden, welches bei 230⁰ unter Zersetzung schmilzt. Es ist eine Säure, welche Carbonate zersetzt und sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Setzt man alkoholisches Kali zu seiner weingeistigen Lösung, so fällt das Kaliumsalz, $N(C_8H_4O_2)OK$, aus, welches, wie auch die Natriumverbindung, ein amorphes, rothes Pulver ist. Durch Doppelzersetzung erhält man das Silbersalz als dunkelrothen, das Baryumsalz als hellrothen und das Bleisalz als gelbrothen Niederschlag, während das Kupfersalz, das nur in concentrirter Lösung gefällt wird, grün, und das Aluminiumsalz und Quecksilbersalz gelb sind.

Aethylphtalylhydroxylamin, $N(C_8H_4O_2)OC_2H_5$, erhält man durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid. Es bildet grosse Krystalle, welche bei 103⁰ bis 104⁰ schmelzen und bei etwa 270⁰ sieden.

Bei der trockenen Destillation zerfällt Phtalylhydroxylamin in Phtalanhydrid, Ammoniak und Stickstoff, und kocht man es mit Kalilauge, so zersetzt es sich in Phtalsäure und Hydroxylamin, während, wenn man es mit einem Molecül Kali in alkoholischer Lösung erhitzt, sich Orthamidobenzoësäure bildet:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}N.OH\\ >O\\ CO\end{matrix}\right. + KOH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ \\ CO.OK\end{matrix}\right. + CO_2.$$

Hydroxylphtalaminsäure entsteht, wenn man Phtalylhydroxylamin mit Kali in alkoholischer Lösung kurze Zeit erwärmt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}N.OH\\ >O\\ CO\end{matrix}\right. + KOH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}N.OH\\ \\ CO.OK\end{matrix}\right. .$$

Beim Erkalten scheidet sich Kaliumhydroxylphtalamat aus, welches in Wasser leicht löslich ist und beim Verdunsten in gelblichen, harten Krystallen erhalten wird. Aus der Lösung fällt Bleizucker das Bleisalz, welches folgende Constitution hat:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}N.O\\ CO{-\!-\!-}O\end{matrix}\right\rangle Pb.$$

Vertheilt man dasselbe in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so erhält man eine Lösung der freien Säure, welche Lackmus röthet und, wie auch die des Kaliumsalzes, von Eisenchlorid violett gefärbt wird. Beim längeren Stehen, schneller beim Erwärmen, zersetzt sich die Säure unter Abscheidung von Phtalylhydroxylamin.

Phtalylhydroxylamin zeigt grosse Aehnlichkeit mit den Nitrolsäuren, welche, wie es, farblos sind, aber durch die kleinste Menge Alkali roth gefärbt werden, und eine ähnliche Constitution haben[1]):

[1]) Cohn, Ann. Chem. Pharm. 205, 295.

Phtalylhydroxylamin

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C{=}N.OH \\ \quad >O \\ CO \end{array}\right. .$$

Aethylnitrolsäure

$$CH_3.C\left\langle\begin{array}{l} N.OH \\ NO_2 \end{array}\right. .$$

B e n z e n y l a z o x i m b e n z e n y l c a r b o n s ä u r e, $C_{15}H_{10}N_2O_3$, entsteht, wenn man Phtalanhydrid mit Benzenylamidoxim zusammenschmilzt:

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l} N.OH \\ NH_2 \end{array}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO \\ CO \end{array}\right\rangle O =$$

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{c} N.O \\ N \end{array}\right\rangle C.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Sie krystallisirt aus heissem Weingeist in glänzenden Nadeln, welche bei 151⁰ schmelzen [1]).

O r t h o c y a n b e n z o ë s ä u r e, $C_6H_4(CN)CO_2H$, entsteht, wenn man Orthodiazobenzoësäurechlorid in eine heisse Lösung von Kupfervitriol und Kaliumcyanid giesst; sie ist eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche noch nicht rein erhalten wurde, da sie leicht in das isomere Phtalimid übergeht, indem sich wahrscheinlich zunächst Phtalaminsäure bildet:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CN \\ CO.OH \end{array}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO.NH_2 \\ CO.OH \end{array}\right. .$$

Dieselbe zerfällt aber sofort in Wasser und Phtalimid [2]).

Es kann aber auch einfach eine Atomverschiebung stattfinden [3]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C{\equiv}N \\ CO{-}OH \end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C{=}NH \\ \quad >O \\ CO \end{array}\right. .$$

A e t h y l o r t h o c y a n b e n z o a t, $C_6H_4(CN)CO_2.C_2H_5$, erhält man leicht, indem man den Aethylester der Orthamidobenzoësäure diazotirt, und das Product wie oben angegeben behandelt; es krystallisirt in dicken Nadeln, welche bei 70⁰ schmelzen [4]). Erwärmt man es in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin, so wird es langsam angegriffen, und es bildet sich P h t a l i m i d o x i m:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C{\equiv}N \\ CO.OC_2H_5 \end{array}\right. + H_2N.OH = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C{=}NH \\ \quad >O \\ C{=}N.OH \end{array}\right. + HO.C_2H_5.$$

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Nadeln, welche bei 250⁰ schmelzen und durch Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure in Phtalimid übergehen.

1) S c h u l z, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2463. 2) S a n d m e y e r, ibid. 18, 1496. 3) L i e b e r m a n n, ibid. 19, 2283. 4) M ü l l e r, ibid. 19, 1491.

Additionsproducte der Phtalsäure.

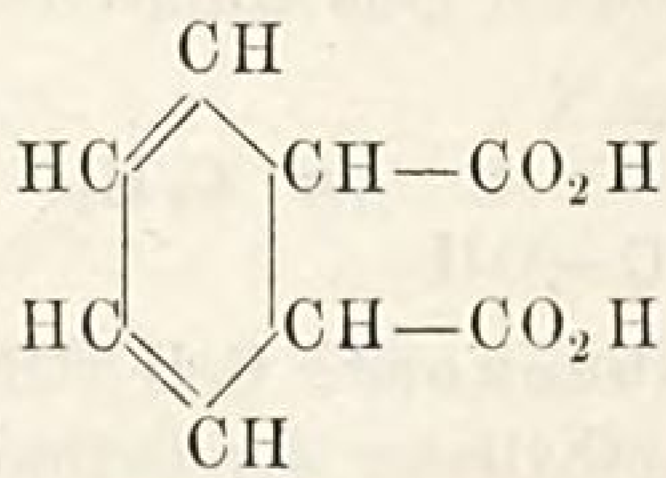
(439) Dihydrophtalsäure, $C_6H_6(CO_2H)_2$, bildet sich, wenn man eine kalte alkalische Lösung von Phtalsäure mit Natriumamalgam behandelt [1]), oder besser, wenn man sie damit kocht [2]). Sie krystallisirt in harten, rhombischen Tafeln, welche schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem und leicht in Weingeist löslich sind. Sie ist eine starke, zweibasische Säure; erhitzt man sie mit Natronkalk, so zerfällt sie in Kohlendioxid, Wasserstoff und Benzol, und erwärmt man sie mit Phosphorpentachlorid, so entstehen Salzsäure, Kohlenoxid, Phosphoroxychlorid und Benzoylchlorid, während Brom auf ihre wässerige Lösung in folgender Weise einwirkt (Gräbe und Born):

$$C_6H_6(CO_2H)_2 + Br_2 = C_6H_5.CO_2H + CO_2 + HBr.$$

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure entsteht ebenfalls Benzoësäure, neben Phtalsäure, und leitet man Chlorwasserstoff in ihre alkoholische Lösung, so bildet sich Aethylbenzoat, wahrscheinlich neben Aethylformiat.

Hydrophtalsäure kann bis 200° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden; bei höherer Temperatur aber zersetzt sie sich unter Bildung von Phtalanhydrid.

Alle diese Reactionen lassen sich leicht erklären, wenn man ihr die folgende Constitution zuschreibt:



Tetrahydrophtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)_2$. Das Anhydrid, $C_8H_8O_3$, derselben bildet sich bei der Destillation von Hydropyromellithsäure, $C_6H_6(CO_2H)_4$, und krystallisirt aus Aether in harten, glänzenden Blättern, welche bei 68° schmelzen und leicht sublimiren. In kaltem Wasser ist es unlöslich; heisses löst es unter Bildung der Säure, welche in grossen Blättern krystallisirt, leicht in Wasser löslich ist und gegen 100° wieder in das Anhydrid übergeht [3]).

Dibromtetrahydrophtalsäure, $C_6H_6Br_2(CO_2H)_2$, entsteht durch Vereinigung von trockenem Brom mit Dihydrophtalsäure und krystallisirt in Rhomboëdern (Baeyer).

Hexhydrophtalsäure, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, bildet sich, wenn man

[1]) Gräbe und Born, Ann. Chem. Pharm. **142**, 330. [2]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1807. [3]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **166**, 344.

Tetrahydro- oder Dihydrophtalsäure[1]) mit Jodwasserstoff auf 230° erhitzt, oder die erstere mit Natriumamalgam und Wasser behandelt, während die Dihydrophtalsäure davon nicht verändert wird (Baeyer). Sie ist schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in kleinen Prismen oder Blättchen, welche bei 203° bis 205 schmelzen, ohne ein Anhydrid zu bilden.

Brommalophtalsäure, $C_6H_8Br(OH)(CO_2H)_2$, erhält man durch Zusatz von Brom zu einer wässerigen Lösung von Tetrahydrophtalsäure, indem zuerst ein Dibromid entsteht, welches dann von Wasser zersetzt wird:

$$C_6H_8Br_2(CO_2H) + H_2O = C_6H_8Br(OH)(CO_2H)_2 + HBr.$$

Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen oder Tafeln. Erhitzt man sie mit Barytwasser, so geht sie in die folgende Verbindung über[2]).

Tartrophtalsäure, $C_6H_8(OH)_2(CO_2H)_2$, erhält man am besten, indem man das Anhydrid der Tetrahydrophtalsäure in kochendem Wasser löst, und auf einen Theil des Anhydrids etwas mehr als die gleiche Menge Brom zufügt, worauf man im Wasserbade erwärmt und Barytwasser zusetzt, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet. Durch Concentration der Lösung erhält man das Baryumsalz in Blättchen, aus welchen man durch Zersetzung mit Schwefelsäure die Tartrophtalsäure gewinnt. Sie krystallisirt aus der concentrirten Lösung in farblosen Prismen mit zwei Molecülen Wasser, das im Vacuum entweicht. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff geht sie in Hexhydrophtalsäure über, welche zu ihr in ähnlicher Beziehung steht, wie die Bernsteinsäure zur Weinsäure, während die Tetrahydrophtalsäure der Fumarsäure entspricht.

Halogensubstitutionsproducte der Phtalsäure.

(440) Chlor wirkt nicht auf freie Phtalsäure, selbst in Gegenwart von Jod, ein; leitet man es aber in eine alkalische Lösung der Säure, so findet Substitution statt. Auerbach gewann so eine Monochlorphtalsäure, welche aus Benzol in Nadeln krystallisirte, die bei 149° bis 150° schmolzen, leicht in Weingeist löslich waren und beim Verdampfen desselben als langsam krystallisirender Syrup zurückblieben. Beim Erhitzen lieferte sie ein bei 140° bis 143° siedendes Anhydrid[3]). Andere Resultate erhielt Krüger, als er die zwei Chlororthotoluylsäuren mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung oxydirte[4]).

[1]) Mierski, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 558. [2]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 166, 354. [3]) Jahresb. Chem. 1880, 862. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1758.

v-Chlorphtalsäure, $C_6H_3Cl(CO_2H)_2$ (3:1:2), entsteht auch durch Oxydation des bei 107° schmelzenden Dichlornaphtalins und krystallisirt aus heissem Wasser in sternförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln, welche bei 184° schmelzen und ein Anhydrid geben, das in langen Nadeln sublimirt und bei 122° bis 123° schmilzt[1]).

a-Chlorphtalsäure (4:1:2) ist auch durch Oxydation von ε-Dichlornaphtalin erhalten worden[2]), sowie durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entsprechende Sulfophtalsäure[3]). Sie ist in Wasser und Weingeist leichter löslich als die v-Säure und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche nach Krüger bei 130° bis 134°, nach Claus und Rée aber bei 148° schmelzen. Bei der Destillation zerfällt sie in Wasser und das Anhydrid, welches in glänzenden, asymmetrischen Tafeln krystallisirt und bei 96° bis 97° schmilzt.

Dichlorphtalsäure, $C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$, entsteht beim Erhitzen von Dichlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}Cl_2H_6Cl_4$ [4]) und β-Dichlornaphtalin[5]) mit Salpetersäure. Sie ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln oder derben Prismen, welche bei 183° bis 185° schmelzen. Ihr Anhydrid bildet der Benzoësäure ähnliche Krystalle und schmilzt bei 187°.

Trichlorphtalsäure, $C_6HCl_3(CO_2H)_2$, ist durch Oxydation von β-Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure erhalten worden und bildet eine gelbliche krystallinische Masse, welche beim Erhitzen in das Anhydrid übergeht, das in langen, bei 157° schmelzenden Nadeln sublimirt[6]).

Tetrachlorphtalsäure, $CCl_4(CO_2H)_2$, wurde ebenso aus α-Pentachlornaphtalin gewonnen. Sie entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf Phtalsäure in Gegenwart von Antimonchlorid[7]) und krystallisirt aus Wasser in Blättchen oder dicken harten Prismen, welche bei 250° schmelzen und ein Anhydrid bilden, das in langen, bei 245° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in kaltem Wasser unlöslich sind und sich in kochendem langsam unter Rückbildung der Säure lösen[8]).

Aethyltetrachlorphtalat, $C_6Cl_4(CO_2C_2H_5)_2$, erhält man durch Erhitzen des Silbersalzes mit Aethyljodid; es bildet grosse Prismen, welche bei 60° schmelzen. Eine damit metamere Verbindung erhält man, wenn man die Säure mit Phosphorchlorid behandelt und auf das so erhaltene Tetrachlorphtalylchlorid mit Natriumäthylat einwirkt (§. 437); sie krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 124°[9]).

v-Bromphtalsäure, $C_6H_3Br(CO_2H)_2$ (3:1:2), entsteht beim

[1]) Guareschi, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 134. [2]) Alén, Bull. Soc. chim. 36, 434; Claus und Dehne, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 319; Claus und Müller, ibid. 18, 3073. [3]) Rée, ibid. 18, 3359; Inaugurald. Bern, 1886. [4]) Faust, Ann. Chem. Pharm. 160, 64. [5]) Atterberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 574. [6]) Atterberg und Widmann, ibid. 10, 1843. [7]) Ibid. 18, Ref. 676. [8]) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 149, 18. [9]) Gräbe, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 860.

Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 180°; sie ist ein undeutlich krystallinisches Pulver, welches bei 138° bis 140° schmilzt und ein bei 60° bis 65° schmelzendes Anhydrid bildet [1]).

a-Bromphtalsäure (4 : 1 : 2) entsteht durch Oxydation von Bromnitronaphtalin, $C_{10}H_6Br(NO_2)$ [2]), Tetrabrom-β-Naphtol [3]) und Dibromamidonaphtalin [4]) mit Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt in weissen, prismatischen Nadeln, welche bei 175° bis 176° schmelzen und in das Anhydrid übergehen, das bei 131° bis 132° schmilzt.

α-Dibromphtalsäure, $C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$ (3 : 6 : 1 : 2), erhielt Guareschi durch Oxydation von α-Dibromnaphtalin mit Salpetersäure. Sie scheidet sich aus heissem Wasser als krystallinisches Pulver ab, welches gegen 135° unter Zersetzung schmilzt; beim stärkeren Erhitzen sublimirt das Anhydrid in leichten, perlmutterglänzenden Nadeln, die bei 207·5° bis 208° schmelzen.

β-Dibromphtalsäure entsteht durch Oxydation von Pentabrom-α-Naphtol und krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 206° schmelzen, wobei das Anhydrid entsteht, das in langen Nadeln sublimirt und bei 208° schmilzt. Die Salze der Dibromphtalsäure sind, mit Ausnahme der der Alkalimetalle, in Wasser wenig löslich [5]).

Tribromphtalsäure, $C_6HBr_3(CO_2H)$, wird ebenso aus Pentabrom-β-Naphtol erhalten; sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus heissem in silberglänzenden Blättchen, welche bei 190° bis 191° schmelzen und bei höherer Temperatur in das Anhydrid übergehen, das in weissen Blättchen sublimirt und bei 157° schmilzt [6]).

Tetrabromphtalsäure, $C_6Br_4(CO_2H)_2$, erhielt Blümlein durch Oxydation von Tetrabromorthoxylol; sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden Nädelchen und aus Benzol beim Verdunsten in Prismen, welche bei 266° schmelzen und in das Anhydrid übergehen, das in glänzenden, bei 258° bis 259° schmelzenden Nädelchen sublimirt. Ihre Salze sind ebenfalls meistens wenig, oder nicht in Wasser löslich.

Nitrophtalsäuren.

(441) v-Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)$ (3:2:1), entsteht beim längeren Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure [7]), sowie durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Phtalsäure [8]) und durch Oxydation

[1]) Faust, Ann. Chem. Pharm. 160, 62; Pechmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2126. [2]) Guareschi, Ann. Chem. Pharm. 222, 262. [3]) A. J. Smith, Journ. Chem. Soc. 1879, 1, 792. [4]) Meldola, ibid. 1885, 1, 511; s. auch Stallard, ibid. 1886, 1, 187. [5]) Blümlein, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2485. [6]) Flessa, ibid. 17, 1479. [7]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. 41, 110; Marignac, ibid. 42, 7. [8]) Faust, ibid. 160, 57.

von α-Nitronaphtalin mit Kaliumpermanganat[1]) oder α-Dinitronaphtalin mit Salpetersäure[2]). Um sie darzustellen, löst man einen Theil Nitronaphtalin in sieben Theilen Essigsäure von 90 Proc. und setzt allmälig fünf Theile Chromtrioxid zu, worauf man mit Wasser fällt und die Lösung mit Chloroform ausschüttelt, um das zugleich gebildete Orthonitrophtalid (§. 432) zu entfernen. Man setzt dann Baryumcarbonat zur sauren Flüssigkeit und zerlegt das unlösliche Baryumnitrophtalat mit Soda. Die Lösung des Sodiumsalzes wird dann angesäuert, und die Nitrophtalsäure mit Aether ausgezogen[3]). Beim Verdunsten desselben krystallisirt sie in blassgelben, monoklinen Prismen, welche schwer in kaltem, reichlicher in heissem Wasser und leicht in Weingeist löslich sind. Beim Erhitzen zerfällt sie leicht in Wasser und das Anhydrid; in einem verschlossenen Röhrchen schmilzt sie bei 218° (Miller).

Saures Aethyl-v-Nitrophtalat, $C_6H_3(NO_2)(CO_2C_2H_5)CO_2H$, erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure; es krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 110·5° schmelzen.

Normales Aethyl-v-Nitrophtalat, $C_6H_3(NO_2)(CO_2C_2H_5)$, wird aus dem Silbersalz und Aethyljodid erhalten und krystallisirt aus Weingeist in langen, rhombischen, bei 45° schmelzenden Prismen (Miller).

a-Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2 + H_2O$ (4:2:1), entsteht, neben der vorigen Verbindung, beim Nitriren von Phtalsäure[4]). Um sie darzustellen, erhitzt man 50 g Phtalsäure mit 75 g Schwefelsäure und eben so viel rauchender Salpetersäure zwei Stunden auf dem Wasserbade, worauf man 120 g Wasser zusetzt und zwölf Stunden lang in der Kälte stehen lässt. Der Niederschlag wird gewaschen, mit Aether ausgezogen und derselbe abdestillirt. Das rückständige Gemisch, welches auch Pikrinsäure enthält, wird aus Wasser umkrystallisirt, wobei sich die v-Säure zum grösseren Theile ausscheidet; die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand getrocknet, in Alkohol gelöst und mit Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt, um die v-Säure in den sauren und die a-Säure in den normalen Ester zu verwandeln, die man durch Sodalösung trennt. Der normale Ester wird in alkoholischer Lösung durch concentrirte Kalilauge in das Kaliumsalz übergeführt, dieses durch Salzsäure zersetzt und die a-Nitrophtalsäure mit Aether ausgezogen. Noch leichter erhält man sie, wenn man Paranitrophtalid (§. 432) mit verdünnter Salpetersäure auf 140° erhitzt[5]). Sie krystallisirt in kleinen Nadeln, welche leicht in Wasser und Weingeist löslich sind, an der Luft verwittern und bei 100° wasserfrei werden, worauf sie bei 161° schmelzen.

[1]) Guareschi, Ber. deutsch. chem. Ges, **10**, 294. [2]) Aguiar, ibid. **5**, 899. [3]) Beilstein und Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. **202**, 217. [4]) Miller, ibid. **208**, 223. [5]) Hönig, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 3447.

Saures Aethyl-a-Nitrophtalat, $C_6H_3(NO_2)(CO_2.C_2H_5).CO_2H$, bildet sich nur in kleiner Menge, wenn man die alkoholische Lösung der Säure kurze Zeit mit Chlorwasserstoff behandelt, und krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen Nadeln, welche bei 127° bis 128° schmelzen.

Normales Aethyl-a-Nitrophtalat, $C_6H_3(NO_2)(CO_2.C_2H_5)_2$, ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Tafeln, welche bei 34° schmelzen.

a-Nitrophtalanhydrid, $C_8H_3(NO_2)O_3$, erhält man beim Erhitzen der Säure auf 170° und Sublimation des Rückstandes in einem Luftstrom bei 210° in verzweigten Krystallaggregaten, welche bei 114° schmelzen und leicht in Aether und heissem Wasser löslich sind. Verdampft man die wässerige Lösung, so bleibt a-Nitrophtalsäure zurück.

Dinitrophtalsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2$ (5 : 3 : 2 : 1), entsteht, wenn man β-Dinitronaphtalin im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·15 auf 150° erhitzt. Neben ihr entstehen etwas Nitrophtalsäure, s-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure. Sie krystallisirt in grossen Prismen, welche leicht in Wasser und Weingeist löslich sind und bei 226° schmelzen[1]).

Amidophtalsäuren, $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\NH_2\\CO_2H\end{cases}$.

(442) v-Amidophtalsäure. Wenn man die v-Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure in der Kälte behandelt, so erhält man Nadeln der Verbindung $C_6H_3(NH_2.ClH)(CO_2H)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$. Zersetzt man ihre salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff und dampft ein, so entweicht Kohlendioxid, und es bildet sich Metamidobenzoësäure.

Aethyl-v-Amidophtalat, $C_6H_3(NH_2)(CO_2.C_2H_5)_2$, entsteht, wenn man den Ester der Nitrosäure in Alkohol löst und mit Salzsäure und Zinkstaub unter Abkühlen behandelt. Es ist eine gelbe Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt, und deren ätherische Lösung schön blau fluorescirt (Miller).

a-Amidophtalsäure. Bei Reduction der a-Nitrosäure entweicht kein Kohlendioxid; man erhält aber auch kein Zinndoppelsalz. Entfernt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff und dampft ein, so bildet sich ebenfalls Metamidobenzoësäure.

Reducirt man aber mit Essigsäure und Zinkstaub, so bildet sich ein Doppelsalz von Zinkacetat und Zinkamidophtalat, welches wahrscheinlich die Constitution $C_6H_3(NH_2)(CO_2H)CO_2.Zn.O.CO.CH_3$ hat

[1]) Beilstein und Kurbatow, Ann. Chem. Pharm. 202, 224.

und in feinen, weissen Nadeln krystallisirt, deren heisse, wässerige Lösung fast farblos ist, während die essigsaure gelb gefärbt ist und grün fluorescirt. Es löst sich in Natronlauge auf, beim Erwärmen aber entsteht Zinkcarbonat, indem die Amidophtalsäure sich zersetzt [1].

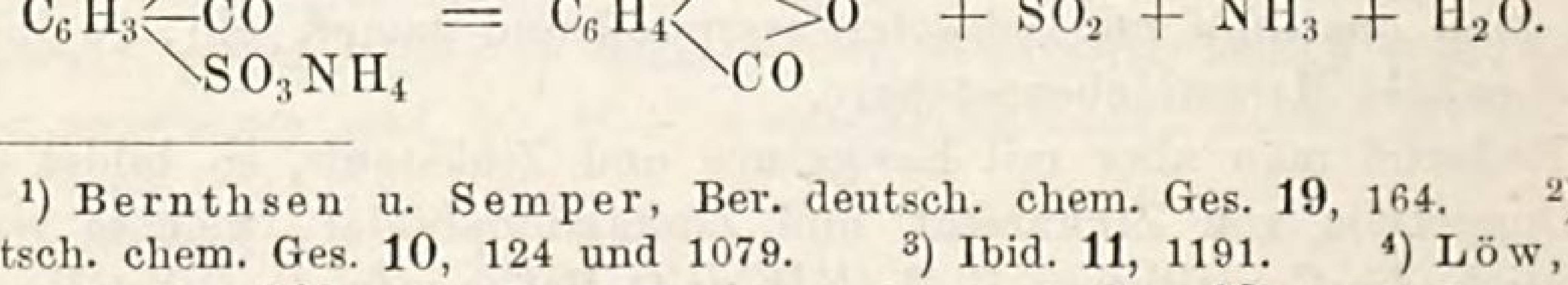
Aethyl-a-Amidophtalat wurde zuerst von Baeyer dargestellt, aber für die v-Verbindung gehalten [2]; Miller zeigte dann, dass sie von der a-Säure abstammt [3]. Man gewinnt den Ester wie die isomere Verbindung; er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnten Säuren, leicht in Alkohol, aus welchem er in monoklinen Prismen krystallisirt, die bei 95° schmelzen; die verdünnte, ätherische Lösung zeigt schwachblaue Fluorescenz.

Sulfophtalsäuren, $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\SO_3H.\\CO_2H\end{cases}$

(443) a-Sulfophtalsäure (1:4:2) erhält man durch Erhitzen von Phtalsäure oder Phtalanhydrid mit stark rauchender Schwefelsäure [4], sowie durch Oxydation von β-Naphtalinsulfonamid, $C_{10}H_7SO_2.NH_2$, und Dinitronaphtolsulfonsäure, $C_{10}H_4(NO_2)_2(OH)SO_3H$ [5]. Dampft man ihre Lösung auf dem Wasserbade ein, so bleibt sie als Syrup zurück, der beim längeren Erwärmen zu einer Krystallmasse erstarrt, welche häufig aus zu Rosetten vereinigten Spiessen besteht, die ein Molecül Wasser enthalten, das bei 140° entweicht und ein bräunlicher Syrup zurückbleibt, welcher manchmal erstarrt. Erhitzt man auf 180°, so entsteht das Anhydrid $C_6H_3(C_2O_3)SO_3H$ als braune, harte, sehr hygroskopische Masse.

Das normale Baryumsalz krystallisirt in Blättchen oder seideglänzenden Nädelchen, die schwer löslich sind; löst man es in der erforderlichen Menge Salzsäure, so erhält man das einfach saure Salz $C_6H_3(CO_2BaSO_3)CO_2H + 2H_2O$, das aus heissem Wasser in grossen Nadeln krystallisirt und beim Auflösen in überschüssiger Salzsäure in das zweifach saure Salz $[C_6H_3(CO_2H)_2SO_3]_2Ba + 5H_2O$ übergeht, das ebenfalls leicht in schönen, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Erhitzt man das einfach saure Ammoniumsalz, so erhält man das Ammoniumsalz des a-Sulfophtalimids, das in monosymmetrischen Prismen krystallisirt und sich beim Erhitzen unter Bildung von Phtalimid zersetzt:



[1] Bernthsen u. Semper, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 164. [2] Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 124 und 1079. [3] Ibid. 11, 1191. [4] Löw, Ann. Chem. Pharm. 143, 249; Rée, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1629; InauguraId. Bern, 1886; Ann. Chem. Pharm. 233, 216. [5] Gräbe, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1126.

a-Phtalsulfaminsäure, $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$. Wenn man a-Sulfophtalsäurehydrat mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht das Monochlorid, $C_6H_3(SO_2Cl)(CO_2H)_2$, welches von Ammoniak in das Amid verwandelt wird, das aus Wasser in kleinen durchsichtigen Prismen krystallisirt (Rée).

v-Sulfophtalsäure (1 : 3 : 2) bildet sich, wenn man α-Naphtalinsulfonamid mit Kaliumpermanganat oxydirt. Hierbei entsteht als erstes Product das Anhydrid der Sulfaminphtalsäure, welches beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls in die Sulfonsäure übergeht:

$$C_6H_3\begin{cases}CO \\ SO_2 \end{cases}\!\!>NH \\ \quad \backslash CO_2H \;+\; 2H_2O \;=\; C_6H_4\begin{cases}CO_3H \\ SO_2H \\ CO_2H\end{cases} + NH_3.$$

Sie ist leicht in Wasser löslich und bildet Salze, welche gut krystallisiren [1]). Das normale Baryumsalz, $[C_6H_3(CO_2)_2Ba]_2(SO_3)_2Ba + 8H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen Tafeln.

Sulfaminphtalanhydrid oder Sulfinidphtalsäure, $C_8H_5NSO_5 + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche bei 155° wasserfrei werden. Alkalien führen sie nicht in Sulfaminphtalsäure über; sie ist eine zweibasische Säure, da der Wasserstoff des Imids leicht durch Metalle ersetzt wird.

Normales Kaliumsulfinidphtalat, $C_8H_3K_2NSO_5$, ist sehr leicht löslich in Wasser und trocknet zu einer zähen Masse ein, aus der sich beim Stehen halbkrystallinische, kugelige Massen abscheiden.

Saures Kaliumsulfinidphtalat, $C_8H_4KNSO_5 + H_2O$, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in langen, spiessigen Nadeln, welche bei 100° ihr Wasser rasch abgeben.

Normales Silbersulfinidphtalat, $C_8H_3Ag_2NSO_5 + H_2O$, ist ein weisser Niederschlag, welcher in kochendem Wasser kaum, aber in Salpeterlösung löslich ist und sich beim Erkalten wieder ausscheidet.

Saures Silbersulfinidphtalat, $C_8H_4AgNSO_5 + H_2O$, entsteht, wenn man das normale Salz mit Salpetersäure behandelt, oder Silbernitrat zu einer verdünnten, kochenden Lösung des sauren Kaliumsalzes setzt. Beim Erkalten krystallisirt es in langen, biegsamen Nadeln, welche unter 135° wasserfrei werden.

Mit Methyljodid behandelt, werden die Silbersalze in die Methylester verwandelt.

Normales Methylsulfinidphtalat, $C_8H_3(CH_3)_2NSO_5$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 180° schmelzen und leicht in irisirenden Blättchen sublimiren.

[1]) Remsen und Comstock, Amer. chem. Journ. 5, 106; Stokes, ibid. 6, 262.

Saures Methylsulfinidphtalat, $C_8H_4(CH_3)NSO_3$, scheidet sich aus alkoholischer oder heisser wässeriger Lösung in langen, quergestreiften Prismen oder langen, schmalen Tafeln aus, welche bei 190·7° bis 191·7° schmelzen und sich leicht verflüchtigen. Behandelt man es mit Phosphorchlorid und dann mit Methylalkohol, so entsteht der Dimethylester.

Um die Constitution der sauren Sulfinidphtalate zu ermitteln, wurde das saure Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid erwärmt, wobei die Verbindung $C_8H_3Cl_3SO_2NPOCl_2$ entstand, welche in kleinen Prismen krystallisirt und von Methylalkohol in den Trimethylester, $C_8H_4(CH_3)_3NSO_5$, übergeführt wird, welcher aus heissem Wasser in Nadeln oder langen, schmalen Prismen krystallisirt, welche bei 140·5° bis 141·5° schmelzen. Die Constitution dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CCl_2\\SO_2\end{array}\right> N.POCl_2\\COCl\end{array}\right. . \qquad C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C(OCH_3)_2\\SO_2\end{array}\right> NH\\CO.OCH_3\end{array}\right. .$$

Da nun der Monomethylester bei kurzer Einwirkung von Phosphorchlorid und darauf folgende Behandlung in den Dimethylester übergeht, so muss man annehmen, dass in dem ersten, und folglich auch in den sauren Sulfinidphtalaten der Wasserstoff der Imidogruppe ersetzt ist (Stokes):

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\SO_2\end{array}\right> NCH_3\\CO.OH\end{array}\right. + PCl_5 = C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\SO_2\end{array}\right> NCH_3\\COCl\end{array}\right. + HCl + POCl_3.$$

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\SO_2\end{array}\right> NCH_3\\COCl\end{array}\right. + HO.CH_3 = C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\SO_2\end{array}\right> NCH_3\\CO.OCH_3\end{array}\right. + HCl.$$

Isophtalsäure.

(444) Dieselbe, welche auch Metaphtalsäure genannt wird, bildet sich durch Oxydation von Metaxylol[1]), Metatoluylsäure[2]) und anderer Metaverbindungen mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten. Man hat sie auch durch Schmelzen von Kaliummetasulfobenzoat[3]) und Kaliummetabrombenzoat[4]) mit Natriumformiat gewonnen (§. 23) und unter den Oxydationsproducten des Colophoniums mit Salpetersäure aufgefunden[5]). Um sie darzustellen, verwandelt man Metaxylol in Metaxylylendiäthyl-

[1]) Fittig und Velguth, Ann. Chem. Pharm. **148**, 11. [2]) Weith und Landolt, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 721. [3]) V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. **156**, 275. [4]) Ador und Meyer, ibid. **159**, 16. [5]) Fittig und Storss, ibid. **153**, 284.

äther (§. 430) und oxydirt ihn mit Chromsäurelösung, wobei die Reaction sehr glatt verläuft [1]).

Sie löst sich bei 25⁰ in 7800 Theilen und bei 100⁰ in 460 Theilen Wasser und krystallisirt daraus in haarfeinen Nadeln, welche gewöhnlich die ganze Flüssigkeit durchsetzen und in Weingeist leicht löslich sind [2]). Beim Erhitzen schmilzt sie erst oberhalb 300⁰ und sublimirt ohne Zersetzung.

Kaliumisophtalat, $C_8H_4O_4K_2$, ist leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist löslich und krystallisirt daraus in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Calciumisophtalat, $2\,C_8H_4O_4Ca + 5\,H_2O$, ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem und bildet feine Nadeln.

Baryumisophtalat, $2\,C_8H_4O_4Ba + 7\,H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in schönen, glänzenden Nadeln, welche an der Luft verwittern [3]).

Silberisophtalat, $C_8H_4O_4Ag_2$, ist ein amorpher Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen wurmförmig, ähnlich wie Quecksilberthiocyanat, aufbläht.

Methylisophtalat, $C_6H_4(CO_2.CH_3)_2$, ist aus dem Silbersalz und Methyljodid erhalten worden. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, feinen Nadeln, schmilzt bei 64⁰ bis 65⁰ und destillirt ohne Zersetzung [4]).

Aethylisophtalat, $C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_2$, hat man durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung der Säure gewonnen. Es ist eine Flüssigkeit von schwachem, aber angenehmem Geruch, welche bei ungefähr 285⁰ siedet und bei 0⁰ zu einer blendend weissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt (Fittig und Storss).

Phenylisophtalat, $C_6H_4(CO_2.C_6H_5)_2$, wurde durch Erhitzen von Phenol mit dem Chlorid dargestellt; es krystallisirt in langen, feinen Nadeln, welche bei 120⁰ schmelzen und in Weingeist schwer löslich sind [5]).

Isophtalchlorid, $C_6H_4(COCl)_2$, erhält man durch Destillation der Säure mit Phosphorchlorid als bei 276⁰ siedende, ölige Flüssigkeit, welche zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, die bei 41⁰ schmilzt (Schreder).

Isophtalamid, $C_6H_4(CO.NH_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid und ist ein leichtes, weisses Pulver, welches bei 265⁰ schmilzt, wenig in Weingeist und fast nicht in anderen ge-

[1]) W. H. Perkin jun., Privatmittheilung. [2]) Fittig und Storss, Ann. Chem. Pharm. **153**, 284. [3]) Kelbe, ibid. **210**, 20. [4]) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 262; Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **166**, 340. [5]) Schreder, Ber. deutsch chem. Ges. **7**, 708.

wöhnlichen Lösungsmitteln löslich ist. Durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid geht es in Isophtalonitril über [1]).

Metacyanbenzoësäure, $C_6H_4(CN)CO_2H$, entsteht, wenn man eine salzsaure Lösung von Metadiazobenzoësäure in eine Lösung von Kupfervitriol und Kaliumcyanid eingiesst:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}N{=}NCl\\CO_2H\end{cases} + Cu_2(CN)_2 = 2\,C_6H_4\begin{cases}CN\\CO_2H\end{cases} + Cu_2Cl_2 + 2\,N_2.$$

Sie ist leicht in Weingeist und heissem Wasser löslich und krystallisirt aus letzterem in mikroskopischen, baumförmig verwachsenen Nadeln, welche nach dem Trocknen ein glanzloses, weisses Pulver bilden und bei 217⁰ schmelzen.

Kochende Natronlauge führt sie leicht in Isophtalsäure über [2]).

Aethylmetacyanbenzoat, $C_6H_4(CN)CO.C_2H_5$, krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln, welche bei 48⁰ schmelzen.

Benzenylamidoximmetacarbonsäure entsteht beim längeren Erwärmen von Metacyanbenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und bildet in Weingeist und heissem Wasser leicht lösliche Krystalle, welche bei 200⁰ schmelzen. Sie entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CN\\CO_2H\end{cases} + H_2N.OH = C_6H_4\begin{cases}C\begin{cases}NH_2\\N.OH\end{cases}\\CO_2H\end{cases}$$

Ihr Aethylester wird in ähnlicher Weise aus dem der Metacyanbenzoësäure erhalten und krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 118⁰ schmelzen [3]).

Isophtalonitril, $C_6H_4(CN)_2$, entsteht bei der Destillation von Kaliumbenzolmetadisulfonat mit Kaliumcyanid [4]), oder von Kaliummetabromsulfonat mit entwässertem Blutlaugensalz [5]) und bildet feine Nadeln, welche bei 160⁰ bis 161⁰ schmelzen, sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist löslich sind und beim Erhitzen mit Alkalien in Isophtalsäure übergehen.

1) Beyer, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 351. 2) Sandmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1496. 3) Müller, ibid. **19**, 1491. 4) Barth und Senhofer, ibid. **8**, 1481; Ann. Chem. Pharm. **174**, 235. 5) Limpricht, ibid. **180**, 92.

Additionsproducte der Isophtalsäure.

Tetrahydroisophtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)_2$, entsteht beim längeren Kochen einer alkalischen Lösung von Isophtalsäure mit Natriumamalgam und krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche bei 199° schmelzen. Ihr Dimethyläther ist eine ölige Flüssigkeit[1]).

Substitutionsproducte der Isophtalsäure.

(445) Chlorisophtalsäure, $2\,C_6H_3Cl(CO_2H)_2 + H_2O$, ist aus der Amidosäure durch die Diazoreaction erhalten worden und krystallisirt aus heissem Wasser in sehr feinen, langen Nadeln, welche bei 120° wasserfrei werden und bei 278° schmelzen (Beyer).

Jodisophtalsäure, $C_6H_3J(CO_2H)$ (4 : 3 : 1), entsteht durch Oxydation von Acetyljodtoluol, $CH_3.CO.C_6H_3J.CH_3$, welches später beschrieben wird. Sie ist kaum in kaltem, sehr schwer in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus heisser Essigsäure in weissen Nädelchen, welche bei 203° bis 204° schmelzen, aber beim vorsichtigen Erhitzen ohne zu schmelzen in weissen, glänzenden Flocken sublimiren. Schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht Paraoxybenzoësäure, und behandelt man ihre weingeistige Lösung mit Natriumamalgam, so bildet sich Benzoësäure[2]).

Nitroisophtalsäure, $2\,C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2 + 3\,H_2O$, entsteht beim längeren Erhitzen von Isophtalsäure mit rauchender Schwefelsäure[3]); sie ist wenig in kaltem, sehr leicht in kochendem Wasser, sowie in Weingeist löslich und krystallisirt in dünnen, glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, welche leicht ihr Wasser abgeben und unter geringer Zersetzung bei 248° bis 249° schmelzen.

Ihre Salze, welche zum Theil sehr gut krystallisiren, sind von Beyer ausführlich untersucht worden.

Methylnitroisophtalat, $C_6H_3(NO_2)(CO_2.CH_3)_2$, bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure und krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei 121·5° schmelzen und beim Erwärmen wie Anis riechen.

Aethylnitroisophtalat, $C_6H_3(NO_2)(CO_2.C_2H_5)_2$, bildet feine Nadeln oder durchsichtige Prismen, welche bei 83·5° schmelzen.

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1806. [2]) Klingel, ibid. 18, 2701. [3]) Fittig u. Storss, ibid. 153, 285; Beyer, Journ. prakt. Chem. [2] 25, 465.

Amidoisophtalsäure, $C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, entsteht sehr leicht aus der Nitrosäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und ist in kaltem Wasser und Weingeist schwer löslich; aus heissem Wasser krystallisirt sie in glänzenden Blättern und aus Alkohol in Prismen. Sie bildet mit Säuren und Basen Verbindungen, welche Beyer genau untersucht hat. Ihre Ester erhält man durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen.

Methylamidoisophtalat, $C_6H_3(NH_2)(CO_2.CH_3)$, krystallisirt aus Holzgeist in dünnen, gelblichen Blättchen oder Tafeln, welche bei 176° schmelzen.

Aethylamidoisophtalat, $C_6H_3(NH_2)(CO_2.C_2H_5)_2$, bildet dünne Blättchen oder büschelförmige Nadeln, welche bei 118° schmelzen. Die ätherische Lösung fluorescirt schön violett.

s-Sulfoisophtalsäure, $C_6H_3(CO_2H)_2SO_3H + 2H_2O$ (1:3:5), entsteht durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Isophtalsäure [1]) oder wenn man sie mit rauchender Schwefelsäure auf 200° erhitzt [2]). Sie ist, sehr leicht in Wasser, aber schwer in verdünnter Schwefelsäure löslich und krystallisirt in langen Nadeln oder durchsichtigen, vierseitigen, schief rhombischen Säulen, welche an trockener Luft verwittern, an sehr feuchter aber zerfliessen. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Bräunung bei 257° bis 258°.

a-Sulfoisophtalsäure, $C_6H_3(CO_2H)_2SO_3H + 2H_2O$ (1:3:4), erhält man durch Oxydation einer alkalischen Lösung von a-Metaxylolsulfonsäure [3]) oder Metatoluylsulfaminsäure [4]) mit Kaliumpermanganat. Sie ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in flachen, sehr hygroskopischen Nadeln, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 235° bis 240° schmelzen.

Terephtalsäure.

(446) Die Paraphtalsäure entsteht leicht durch Oxydation von Paraverbindungen, welche zwei kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten, wie Paraxylol [5]), Cymol oder Methylpropylbenzol, $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$, Cuminol oder Cuminaldehyd, $COH.C_6H_4.C_3H_7$ [6]), Paratoluylsäure [7]) u. s. w. Wie schon oben angegeben wurde, erhielt sie Caillot aus Terpentinöl, $C_{10}C_{16}$, welches mit Cymol nahe verwandt ist. Die damit isomeren Verbindungen, Cajeputöl, Citronenöl und das im Thymian enthaltene Thymen liefern

1) Heine, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 491. 2) Lönnies, ibid. 13, 703. 3) Jacobsen und Lönnies, ibid. 13, 1556. 4) Coale u. Remsen, Amer. chem. Journ. 3, 214. 5) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 133, 40. 6) Müller und Warren de la Rue, ibid. 121, 87. 7) Beilstein u. Yssel de Schepper, ibid. 137, 308.

bei der Oxydation ebenfalls Terephtalsäure [1], welche sich auch beim Schmelzen von Kaliumparasulfobenzoat mit Natriumformiat bildet [2].

Um sie darzustellen, wird ein Gemisch von 100 g Paraxylol, welches nicht rein zu sein braucht, 400 g Kaliumdichromat und 550 g Schwefelsäure, die mit dem zweifachen Raumtheil Wasser verdünnt ist, in einem Kolben mit aufrechtstehendem Kühler mehrere Tage gekocht, bis die Lösung rein grün geworden ist, worauf man das nicht angegriffene Xylol abdestillirt, die Lösung von der ausgeschiedenen Säure trennt, letztere in Soda löst und die stark verdünnte Lösung mit Salzsäure fällt. Indem man diese Operation zwei- oder dreimal wiederholt, erhält man die Säure rein.

Statt Paraxylol kann man auch Cymol verwenden, welches man leicht durch Destillation von Campher mit Phosphorpentoxid erhält, oder sich des Römisch-Kümmelöls bedienen, das ein Gemisch von Cymol und Cuminol ist.

Terephtalsäure ist ein geschmackloses Pulver, welches unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint, in Aether und Chloroform nicht, und in Wasser und Weingeist kaum löslich ist; die heiss gesättigte, wässerige Lösung reagirt sauer und setzt beim Erkalten die Säure als undeutlich krystallinisches Pulver ab. Beim starken Erhitzen sublimirt sie, ohne vorher zu schmelzen.

Ammoniumterephtalat, $C_8H_4O_4(NH_4)_2$, bleibt beim Verdunsten der Lösung in kleinen, stark glänzenden Krystallen zurück.

Calciumterephtalat, $C_8H_4O_4Ca + 3H_2O$, erhält man aus heissem Wasser in kleinen Krystallen, welche sich bei 6^0 in 1214 Theilen Wasser lösen.

Baryumterephtalat, $C_8H_4O_4Ba + 4H_2O$, scheidet sich beim raschen Erkalten der Lösung als weisses, körniges Pulver ab; beim langsamen Verdunsten erhält man kleine, concentrisch gruppirte Tafeln, die sich bei 5^0 in 355 Theile Wasser lösen.

Silberterephtalat, $C_8H_4O_4Ag_2$, ist ein amorpher Niederschlag, welcher sich am Lichte schwärzt.

Methylterephtalat, $C_8H_4O_4(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung des Chlorids auf Methylalkohol [3] und krystallisirt aus heissem Weingeist in grossen, flachen Prismen, welche bei 140^0 schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Mit Hülfe dieser Verbindung kann man die kleinste Menge Terephtalsäure nachweisen, indem man sie mit Phosphorchlorid behandelt, Methylalkohol und dann Wasser zusetzt, worauf man mit Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten desselben erhält man die charakteristischen Krystalle des Esters.

[1] Schwanert, Ann. Chem. Pharm. 132, 260. [2] Remsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 379. [3] Warren de la Rue u. Müller; Schwanert, loc. cit.

Aethylterephtalat, $C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_2$, bildet weisse, geruchlose, dem Harnstoff ähnliche Prismen, welche bei 44⁰ schmelzen.

Die folgenden Ester hat Berger theils mittelst des Chlorids, theils mittelst des Silbersalzes dargestellt[1]:

	Schmelzpunkt
Propylterephtalat, $C_6H_4(CO_2.C_3H_7)_2$, lange Nadeln . . .	31·0⁰
Isopropylterephtalat, $C_6H_4(CO_2.C_3H_7)_2$, glänzende Blättchen	55·5⁰
Isobutylterephtalat, $C_6H_4(CO_2.C_4H_9)_2$, Nadeln	52·5⁰

Der normale Butylester ist flüssig; der tertiäre Butylester bildet sich so schwierig, dass er nicht in erheblicher Menge gewonnen werden konnte. Den Amylester stellten Müller und Warren de la Rue dar; er krystallisirt in Schuppen, die schon durch die Wärme der Hand schmelzen.

Phenylterephtalat, $C_6H_4(CO_2.C_6H_5)_2$, krystallisirt aus Weingeist in feinen, bei 191⁰ schmelzenden Nadeln[2].

Terephtalylchlorid, $C_6H_4(COCl)_2$, entsteht bei der Destillation der Säure mit Phosphorpentachlorid und ist eine krystallinische Masse, welche etwas stechend, zimmetähnlich riecht, bei 78⁰ schmilzt (Schreder) und bei 259⁰ siedet (Berger).

Terephtalamid, $C_6H_4(CO.NH_2)_2$, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid als weissen, amorphen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper (Warren de la Rue und Müller).

Terephtalaminsäure, $C_6H_4(CO.NH_2)CO_2H$. Versucht man, wie oben angegeben (§. 444), Paracyanbenzoësäure darzustellen, so nimmt sie sofort Wasser auf:

$$C_6H_4\begin{cases}CN \\ CO_2H\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO.NH_2 \\ CO_2H\end{cases}.$$

Die Terephtalaminsäure krystallisirt in mikroskopischen, undeutlichen Blättchen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich sind, bei 214⁰ schmelzen und beim Kochen mit Natronlauge in Terephtalsäure übergehen (Sandmeyer).

Aethylparacyanbenzoat, $C_6H_4(CN)CO_2.C_2H_5$, ist aus Aethylparamidobenzoat erhalten worden und krystallisirt in Nadeln, welche bei 54⁰ schmelzen. Erwärmt man es mit einer weingeistigen Lösung von Hydroxylamin, so entsteht der Aethylester der Benzenylamidoximparacarbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)C(NH_2)NOH$, welcher bei 135⁰, und die daraus erhaltene freie Säure oberhalb 330⁰ schmilzt[3]. Die Meta- und Paracyanbenzoësäure und ihre Ester verhalten sich demnach zu

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1742. [2]) Schreder, ibid. **7**, 707.
[3]) Müller, ibid. **18**, 2485; **19**, 1491.

Hydroxylamin wie andere Nitrile, die Orthoverbindung aber verschieden davon.

Terephtalonitril, $C_6H_4(CN)_2$, entsteht beim Erhitzen von Terephtalamid mit Phosphorpentoxid (Warren de la Rue und Müller) und, wenn man Kaliumbenzolparadisulfonat [1]), Kaliumparachlorbenzolsulfonat [2]) oder Kaliumparabrombenzolsulfonat [3]) mit Kaliumcyanid oder entwässertem Blutlaugensalz [4]) destillirt. Es ist nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist löslich und krystallisirt in Nadeln oder glasglänzenden Prismen, welche bei 215° schmelzen und leicht sublimiren. Beim Kochen mit wässerigem, schneller mit weingeistigem Kali wird es in Terephtalsäure verwandelt. Bequemer aber zersetzt man es durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° (Limpricht).

Additionsproducte der Terephtalsäure [5]).

(447) Tetrahydroterephtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)_2$. Um sie darzustellen, löst man 5 g Terephtalsäure in wenig Natronlauge und kocht, während 20 Stunden, unter allmäligem Zusatz von 500 g Natriumamalgam von 4 Procent.

Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, erfordert 120 Theile kochenden Wassers zur Lösung und krystallisirt beim Erkalten in baumförmig angeordneten, kleinen Prismen, welche über 300° schmelzen und sublimiren. Ihr Silbersalz ist ein weisser, amorpher Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt.

Methyltetrahydroterephtalat, $C_6H_8(CO_2.CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz, sowie durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine holzgeistige Lösung der Säure als fenchelartig riechendes Oel, das bald zu grossen, bei 39° schmelzenden Prismen erstarrt. Aus Aether, mit dem es eine blau fluorescirende Lösung bildet, krystallisirt es in zolllangen Nadeln.

Hexhydroterephtalsäure, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, entsteht, wenn man die Tetrahydrosäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure sechs Stunden lang auf 240° erhitzt. Sie ist in Wasser noch weniger löslich als die Tetrahydroverbindung und krystallisirt aus heissem in kleinen Prismen, welche bei etwa 295° schmelzen. Gegen alkalische Permanganatlösung ist sie sehr beständig, während die Tetrahydrosäure davon schon in der Kälte zu Oxalsäure oxydirt wird. Ihr Methylester schmilzt bei 58° und gleicht dem der vorhergehenden Verbindung, giebt aber keine fluorescirende Lösung.

[1]) Garrick, Zeitschr. Chem. 1869, 551. [2]) Nölting, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1110. [3]) Irelan, Zeitschr. Chem. 1869, 164; Barth und Senhofer, Ann. Chem. Pharm. 174, 242. [4]) Limpricht, ibid. 180, 88. [5]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1805.

Dibromhexhydroterephtalsäure, $C_6H_8Br_2(CO_2H)_2 + H_2O$, erhält man am besten, indem man fein vertheilte Tetrahydrophtalsäure mit einer ätherischen Lösung von Brom übergiesst, unter Umschütteln einige Stunden stehen lässt und diese Operation wiederholt, bis die Säure fast vollständig gelöst ist. Man entfärbt dann die Lösung mit Schwefeldioxid und entzieht ihr die Säure durch Schütteln mit Sodalösung. Aus letzterer wird sie von Salzsäure in würfelförmigen Krystallkörnern gefällt. Ihr Methylester entsteht durch Vereinigung von Brom mit dem Tetrahydroterephtalmethylester und krystallisirt in grossen, bei 73^0 schmelzenden Prismen.

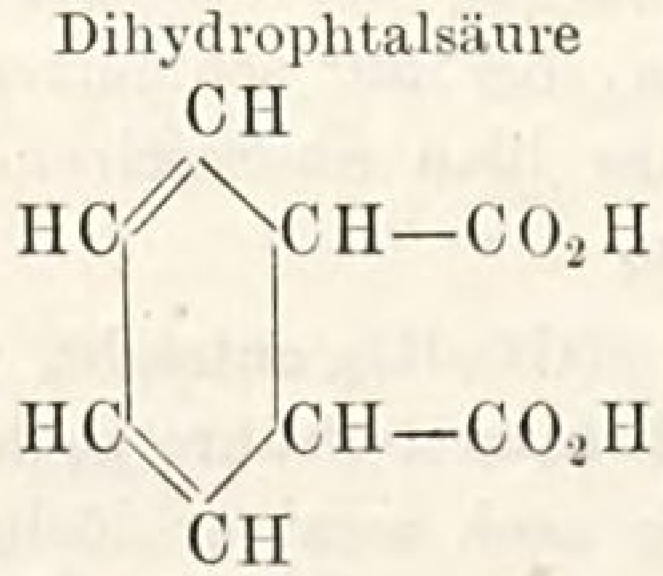
Die Tetrahydrophtalsäure verhält sich gegen Brom wie Zimmtsäure und Fumarsäure. Erwärmt man die gebromte Säure mit Natronlauge, so entsteht eine Dihydroterephtalsäure, welche der Terephtalsäure sehr ähnlich ist. Durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxid dagegen erhält man eine syrupförmige Säure, welche wohl eine Dioxyhexhydroterephtalsäure ist und durch die Einwirkung von Brom in Tetrabrompyrocatechin übergeht:

$$C_6H_8(OH)_2(CO_2H)_2 + 7Br_2 = C_6Br_4(OH)_2 + 2CO_2 + 10HBr.$$

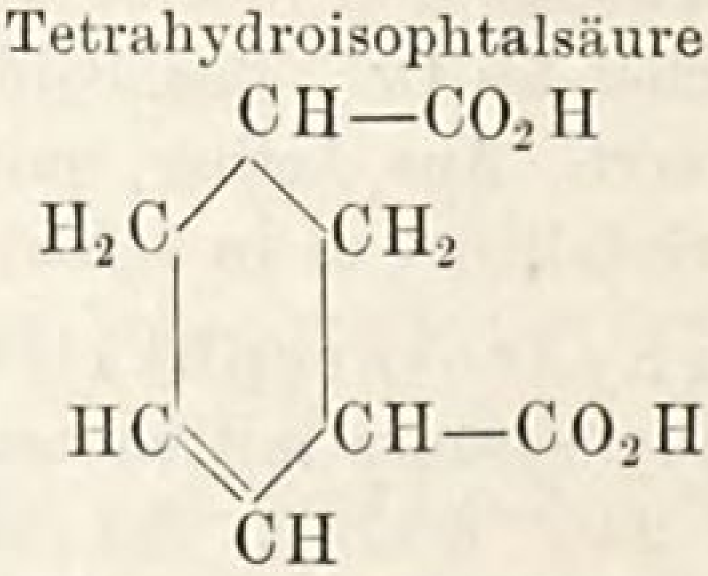
Aus der Bildung des letzteren ergiebt sich die Constitution der Tetrahydroterephtalsäure, welches auch aus folgenden Betrachtungen hervorgeht.

Bei der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam nimmt die Phtalsäure nur zwei Atome Wasserstoff auf, während die Isophtalsäure und die Terephtalsäure sich mit vier verbinden. Die einfachste Erklärung hierfür ist, dass die doppelte Bindung von zwei Kohlenstoffatomen in die einfache übergeht, wenn wenigstens eines mit Carboxyl verbunden ist. Wir gelangen so zu den folgenden Formeln:

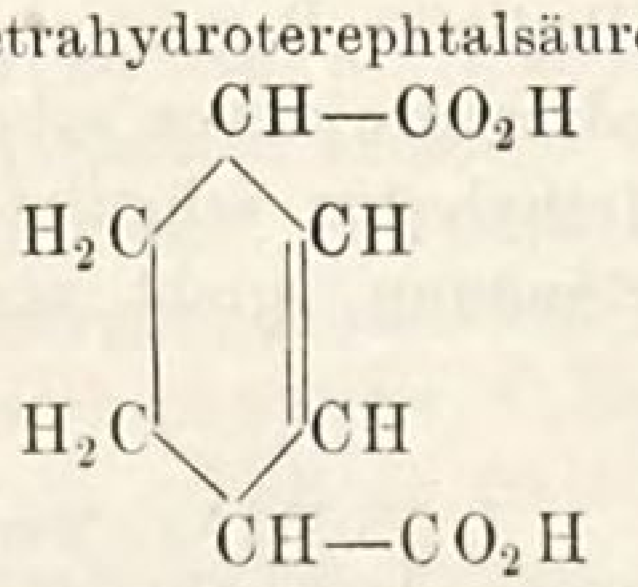
Dihydrophtalsäure



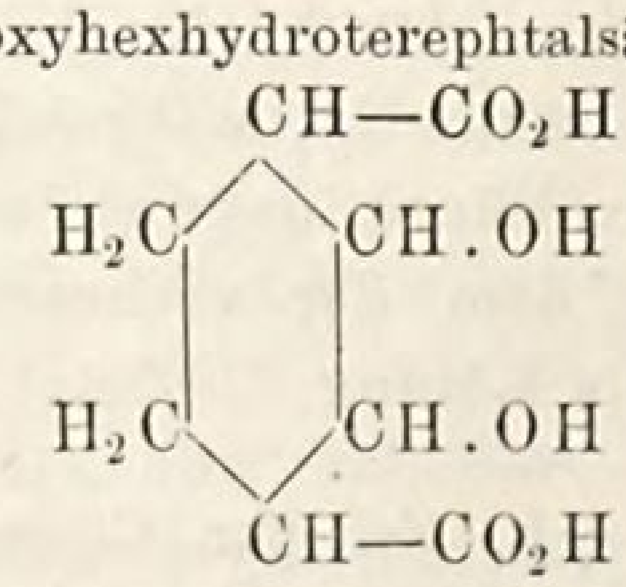
Tetrahydroisophtalsäure



Tetrahydroterephtalsäure



Dioxyhexhydroterephtalsäure



Substitutionsproducte der Terephtalsäure.

(448) Chlorterephtalsäure, $C_6H_3Cl(CO_2H)$, ist aus Amidoterephtalsäure erhalten worden und wenig in heissem Wasser, leichter in Weingeist löslich. Sie ist krystallinisch und schmilzt erst über 300^0. Das durch Einwirkung von Phosphorchlorid erhaltene Chlorid, $C_6H_3Cl(COCl)_2$, ist ebenfalls krystallinisch und siedet gegen 300^0. Behandelt man es mit Ammoniumcarbonat, so entsteht das Amid, $C_6H_3Cl(CO.NH_2)_2$, das aus Weingeist in oberhalb 300^0 schmelzenden Krusten krystallisirt.

Methylchlorterephtalat, $C_6H_3Cl(CO_2.CH_3)_2$, bildet seideglänzende, bei 60^0 schmelzende Blättchen [1]).

Bromterephtalsäure, $C_6H_3Br(CO_2H)_2 + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine alkalische Lösung von Bromparatoluylsäure. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem in mikroskopischen, blendend weissen Nadeln, welche bei 304^0 bis 305^0 schmelzen. Phosphorpentachlorid führt sie in das Chorid $C_6H_3Br(COCl)_2$ über, eine ölige Flüssigkeit, welche bei $304{\cdot}5^0$ bis $305{\cdot}5^0$ siedet, von Wasser nur langsam zersetzt wird und mit wässerigem Ammoniak das Amid $C_6H_3Br(CO.NH_2)_2$ bildet, welches aus heissem Wasser in Nädelchen krystallisirt, die bei 270^0 schmelzen.

Methylbromterephtalat, $C_6H_3Br(CO_2.CH_3)_2$, krystallisirt in concentrisch gruppirten Nädelchen, schmilzt bei 42^0 und siedet oberhalb 300^0 [2]).

Dibromterephtalsäure, $C_6H_2Br_2(CO_2H)$, entsteht beim längeren Kochen von Dibromcymol, $C_6H_2Br_2(CH_3)C_3H_7$, mit Salpetersäure [3]) und durch Oxydation von Dibromtoluylsäure mit Kaliumpermanganat [4]). Sie krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in atlasglänzenden Blättchen, welche noch nicht bei 320^0 schmelzen und bei höherer Temperatur unter Zersetzung sublimiren.

Aethyldibromterephtalat krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden, bei 121^0 schmelzenden Blättchen und siedet bei ungefähr 335^0.

Nitroterephtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$, bildet sich durch Behandlung von Terephtalsäure mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure und krystallisirt in Prismen; aus heissem Wasser scheidet sie sich in blumenkohlähnlichen Massen ab, welche bei 270^0 schmelzen [5]).

[1]) Ahrens, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1634. [2]) Fischli, ibid. **12**, 619. [3]) Claus u. Wimmel, ibid. **13**, 902. [4]) Schultz, ibid. **18**, 1762. [5]) Warren de la Rue und Müller, Ann. Chem. Pharm. **121**, 90; Burckhardt, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 144.

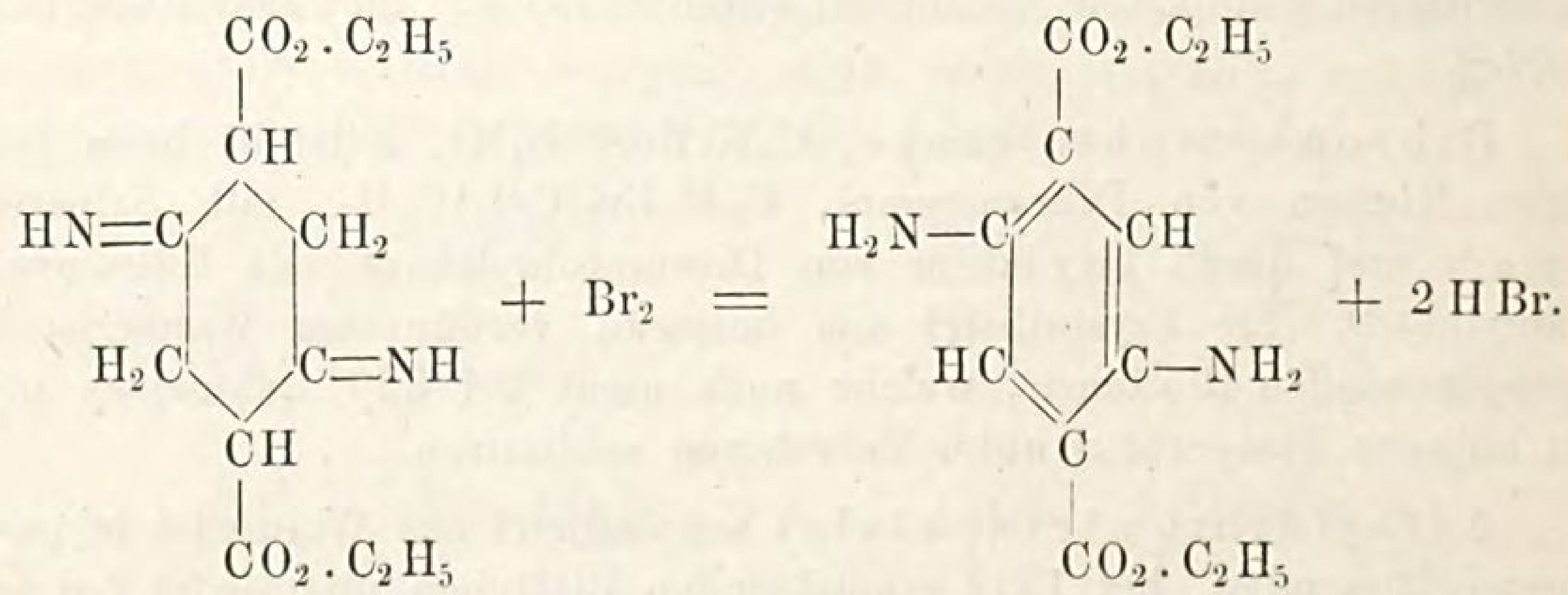
Methylnitroterephtalat, $C_6H_3(NO_2)(CO_2.CH_3)_2$, krystallisirt aus Aether in prachtvollen Prismen, welche bei 70⁰ schmelzen [1].

Nitroterephtalamid, $C_6H_3(NO_2)(CO.NH_2)$, erhielten Warren de la Rue und Müller durch Nitriren von Terephtalamid in schönen Prismen.

Amidoterephtalsäure, $C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, bildet sich durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure und krystallisirt in citronengelben, dünnen Prismen oder moosähnlichen Formen, die nur wenig in kaltem Wasser und Weingeist löslich sind und beim Erhitzen sich zersetzen, ohne zu schmelzen. Ihre wässerigen oder alkalischen Lösungen, sowie die der Salze und der Ester, welche krystallisiren, aber nicht näher beschrieben sind, zeigen eine bemerkenswerthe blaue Fluorescenz, aber nicht die angesäuerten Lösungen der Säure.

Methylamidoterephtalat, $C_6H_3(NH_2)(CO_2.CH_3)$, bildet bei 126⁰ schmelzende Krystalle; seine alkoholische und ätherische Lösungen fluoresciren ebenfalls prachtvoll blau (Ahrens).

Diamidoterephtalsäure, $C_6H_2(NH_2)_2(CO_2H)$, ist im freien Zustande nicht bekannt; ihr Aethylester ist aus Succinylbernsteinester (§. 89) erhalten worden. Erhitzt man letzteren mit Ammoniumacetat, so entsteht sein Diimid, welches in leuchtend gelben Nadeln kystallisirt, die bei 181⁰ schmelzen. Setzt man Brom zu seiner schwefelsauren Lösung, so entsteht Diäthyldiamidoterephtalat:



Es krystallisirt aus heissem Alkohol in goldglänzenden Nadeln von der Farbe des Kaliumdichromats, welche bei 168⁰ schmelzen. Seine braune, weingeistige oder ätherische Lösung zeigt goldgelbe Fluorescenz. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet es schwer lösliche Salze.

Erwärmt man die salzsaure Lösung seiner Diazoverbindung mit einer salzsauren Lösung von Cuprochlorid, so entsteht eine Säure, die wohl Dichlorterephtalsäure ist, indem sie durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser in Terephtalsäure übergeht [2].

1) Ahrens, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1634. 2) Baeyer, ibid. **19**, 428.

Sulfoterephtalsäure, $C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)_2$, erhält man durch Erhitzen von Terephtalsäure mit rauchender Schwefelsäure [1]), sowie durch Oxydation von Sulfoparatoluylsäure, Paratoluylsulfaminsäure oder Paraxylolsulfonsäure mit Kaliumpermanganat [2]). Sie bildet eine hygroskopische Masse, deren Salze leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich sind.

Methoxyloxybenzoësäuren, $C_6H_3\begin{cases}OH\\CO_2H\\CH_2.OH\end{cases}$.

(449) Dieselben, welche zugleich Alkohole und Phenole sind, entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die unten beschriebenen Aldehydosäuren [3]).

Orthomethoxylsalicylsäure (1:2:6) wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung als Oel abgeschieden, welches nach einiger Zeit zu harten, weissen Krystallen erstarrt, die sich leicht in heissem Wasser, Weingeist und Aether lösen und aus letzterem in durchsichtigen Prismen krystallisiren, welche bei 142⁰ schmelzen. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt.

Paramethoxylsalicylsäure (1 : 2 : 4) ist schwer in Wasser, leichter in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt aus letzterem in langen Prismen, welche bei 160⁰ unter Zersetzung schmelzen. Eisenchlorid färbt die Lösung violett.

Orthomethoxylparoxybenzoësäure (1:4:2) ist ein weisses Pulver, welches noch nicht bei 270⁰ schmilzt und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt.

Aldehydoxybenzoësäuren, $C_6H_3\begin{cases}OH\\CO_2H\\COH\end{cases}$.

(450) Dieselben erhält man durch Erhitzen der Oxybenzoësäuren mit Natronlauge und Chloroform:

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2Na\end{cases} + 3NaOH + CHCl_3 = C_6H_3\begin{cases}ONa\\COH\\CO_2Na\end{cases} + 3NaCl + 2H_2O.$$

Durch Reduction gehen sie in die vorhergehenden Alkoholsäuren und beim Schmelzen mit Kali in Oxyphtalsäuren über. Als Aldehyde verbinden sie sich mit den Sulfiten der Alkalimetalle.

[1]) Ascher, Ann. Chem. Pharm. **161**, 2; Schoop, Ber. deutsch chem. Ges. **14**, 223. [2]) Hall u. Remsem, ibid. **12**, 1434; Burney u. Remsen, Amer. chem. Journ. **2**, 405 und 413. [3]) Reimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 790.

Orthoaldehydosalicylsäure (1 : 2 : 6) wird, neben der folgenden Verbindung, aus Salicylsäure erhalten. Sie krystallisirt in feinen verfilzten Nadeln, welche sich bei 23° bis 25° in 1500 bis 1600 und bei 100° in 15 bis 16 Theilen Wasser lösen. Die wässerige Lösung wird von Natronlauge tief gelb, von Eisenchlorid roth gefärbt, und die weingeistige Lösung zeigt schwach blauviolette Fluorescenz. Sie schmilzt bei 179° und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt; bei der Destillation mit gelöschtem Kalk spaltet sie sich in Kohlendioxid und Salicylaldehyd. Das Kupfersalz ist ein gallertartiger Niederschlag, welcher in Ammoniak löslich ist; beim Kochen der Lösung entsteht ein hellblauer Niederschlag von $C_8H_4O_4Cu$.

Paraaldehydosalicylsäure (1 : 2 : 4) bildet lange, feine Nadeln, welche bei 248° bis 249° schmelzen und sich bei 25° in 2600 bis 2700 und bei 100° in 145 bis 150 Theilen Wasser lösen. Ihre wässerige Lösung wird von Natronlauge nicht und von Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Bei der Destillation mit Kalk bildet sich Paraoxybenzaldehyd; ihr Kupfersalz ist ebenfalls in Ammoniak löslich und wird beim Kochen nicht gefällt[1]).

Orthoaldehydoparoxybenzoësäure (1 : 4 : 2) wurde von Reimer und Tiemann aus Paraoxybenzoësäure erhalten; sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, baumartig verwachsenen Prismen, welche bei 243° bis 244° schmelzen und in prachtvollen, weissen Nadeln sublimiren. Ihre wässerige Lösung wird von Natronlauge tief gelb und von Eisenchlorid ziegelroth gefärbt. Bei der Destillation mit Aetzkalk entsteht Salicylaldehyd.

Orthoaldehydometaoxybenzoësäure (1 : 3 : 6) wird neben der folgenden Verbindung aus Metaoxybenzoësäure erhalten. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 234° schmelzen, wenig in heissem Wasser und leicht in Alkohol löslich sind. Ihre wässerige Lösung wird von Natronlauge tief gelb und von Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erhitzen mit Aetzkalk wird sie nur bei hoher Temperatur unter Bildung von Phenol zersetzt.

Paraaldehydometaoxybenzoësäure (1 : 3 : 4) wurde nur als Syrup erhalten; sie ist sehr unbeständig und reducirt leicht Fehling's Lösung. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in a-Oxyisophtalsäure über[2]).

[1]) Reimer und Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1268; **10**, 1562.
[2]) Landshoff und Tiemann, ibid. **12**, 1334.

Oxyphtalsäuren, $C_6H_3\begin{cases}OH\\CO_2H.\\CO_2H\end{cases}$

(451) a-Oxyorthophtalsäure (4 : 1 : 2). Wenn man den Aethylester der a-Amidophtalsäure in verdünnter Schwefelsäure löst, Natriumnitrit zusetzt und dann auf 100⁰ erwärmt, so scheidet sich der Ester der Oxyphtalsäure als gelbliches Oel aus, welches durch Verseifen mit Kali die Säure liefert, die man reinigt, indem man die neutrale Lösung mit basischem Bleiacetat fällt und Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt [1]). Man erhält sie auch, wenn man die Sulfaminorthotoluylsäuren mit Kaliumpermanganat oxydirt und das Product mit Kali schmilzt [2]). Ferner bildet sie sich beim Schmelzen von Paraldehydmetoxybenzoësäure [3]), a-Chlorphtalsäure [4]) und a-Sulfophtalsäure [5]) mit Aetzkali oder Natron.

Sie ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem und in Weingeist sehr leicht löslich und krystallisirt in grossen, zu Rosetten vereinigten Spiessen, welche bei etwa 185⁰ unter Anhydridbildung schmelzen und beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180⁰ in Kohlendioxid und Metaoxybenzoësäure zerfallen (Rée). Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid rothgelb gefärbt. Erhitzt man die Säure mit etwas Resorcin, so bildet sich Oxyfluoresceïn, das sich wenig in Wasser mit gelbgrüner Fluorescenz und in Kalilauge mit dunkelgelbrother Farbe löst; von Säuren wird es daraus als gelber Niederschlag gefällt.

a-Oxyphtalanhydrid, $C_8H_4O_4$, sublimirt beim Erhitzen der Säure in federartig vereinigten Nadeln, welche bei 165⁰ bis 166⁰ schmelzen.

a-Methyloxyphtalsäure, $C_6H_3(OCH_3)(CO_2H)$, entsteht durch Oxydation von Methylparoxyorthotoluylsäure mit Kaliumpermanganat und krystallisirt aus Wasser in sternförmig vereinigten Nadeln, die beim Erhitzen sich in das Anhydrid verwandeln, welches in langen Nadeln sublimirt und bei 93⁰ schmilzt [6]).

v-Oxyorthophtalsäure (3 : 1 : 2) ist aus der v-Methyloxyphtalsäure durch gelindes Schmelzen mit Aetzkali, sowie aus dem Reductionsproduct der a-Nitrophtalsäure, welches Amidophtalsäure (§. 442) enthält, durch die Diazoreaction erhalten worden, und scheidet sich aus heissem Wasser als compacte Krystallmasse ab, welche aus kurzen, derben, harten Prismen besteht, die beim Erhitzen zum Theil in das bei 145⁰ bis 148⁰ schmelzende Anhydrid übergehen, und zum Theil in Kohlendioxid und Phenol zerfallen. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1079. [2]) Jacobsen, ibid. 14, 42. [3]) Tiemann und Landshoff, ibid. 12, 1337. [4]) Krüger, ibid. 18, 1759. [5]) Gräbe, ibid. 18, 1130; Rée, Inauguralд., Bern 1886. [6]) Schall, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 829.

kirschroth gefärbt. Erhitzt man sie mit Resorcin auf 200°, so entsteht ebenfalls ein Oxyfluoresceïn.

Dinitro-v-Oxyphtalsäure, $C_6H(NO_2)_2(OH)(CO_2H)_2$, wurde zuerst durch Einwirkung von Salpetersäure auf Juglon, einem Oxynaphtochinon, $C_{10}H_5(OH)O_2$, welches in den grünen Wallnussschalen (*Juglans regia*) vorkommt, erhalten und Juglonsäure genannt. Man erhält sie auch durch Nitriren der v-Oxyphtalsäure; sie ist in Wasser, Weingeist und Aether ungemein löslich; aus Petroleumäther scheidet sie sich in kleinen Krystallen ab. Ihr saures Kaliumsalz, $C_8H_3KN_2O_9$, krystallisirt in gelben, rhombischen Blättchen, welche beim Erhitzen lebhaft verpuffen. Es kann aus Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden [1]).

v-Methyloxyphtalsäure ist durch Oxydation von β-Methylorthohomometaoxybenzoësäure dargestellt worden; sie ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in mikroskopischen Prismen, welche bei 160° schmelzen und in das Anhydrid übergehen, das in Nadeln sublimirt und bei 87° schmilzt [2]).

(452) a-Oxyisophtalsäure (4 : 1 : 3) entsteht, neben viel Oxytrimesinsäure, $C_6H_2(OH)(CO_2H)_3$, wenn man Kohlendioxid zu auf 370° bis 380° erhitztes Dinatriumsalicylat leitet [3]). Auf dieselbe Weise erhält man sie aus Paraoxybenzoësäure, indem dieselbe sich erst in Salicylsäure verwandelt [4]). Ferner bildet sie sich durch Oxydation von Paraldehydosalicylsäure oder Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure mit Kaliumpermanganat oder, wenn man sie [5]), sowie a-Metaxylenol [6]) oder a-Metaxylolsulfonsäure [7]) mit Kali schmilzt. Erhitzt man eine alkalische Lösung Salicylsäure mit von Tetrachlormethan auf 120° bis 130°, so erhält man ebenfalls a-Oxyisophtalsäure, neben wenig v-Oxyisophtalsäure [8]).

Um sie darzustellen, löst man Phenol in Aetzlauge auf, welche auf ein Molecül Kali drei Molecüle Natron enthält, dampft ein und leitet Kohlenoxid bei 120° bis 160° über den Rückstand während einiger Zeit, worauf man schliesslich auf 300° bis 320° erhitzt. Hierbei bildet sich vorzugsweise a-Oxyisophtalsäure, neben weniger Paraoxybenzoësäure und Oxytrimesinsäure und fast zwei Drittel des Phenols destilliren ab. Das Product wird durch Salzsäure zersetzt und die a-Oxyisophtalsäure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt [9]).

Sie bildet lange Nadeln, welche meistens unter einem Winkel von 60° gekreuzt sind, bei 305° bis 306° schmelzen, sich bei 10° in 5000, bei 24° in 3000 und bei 100° in 160 Theilen Wasser lösen. In Weingeist und Aether löst sie sich leicht, aber nicht in Chloroform, wodurch

1) Bernthsen und Semper, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 210; **19**, 164. 2) Jacobsen, ibid. **16**, 1962. 3) Ost, Journ. prakt. Chem. [2] **14**, 99. 4) Kupferberg, ibid. [2] **16**, 428. 5) Tiemann und Reimers, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1571. 6) Jacobsen, ibid. **11**, 377. 7) Jacobsen; Remsen, ibid. **11**, 377. 8) Hasse, ibid. **10**, 2195. 9) Ost, Journ. prakt. Chem. [2] **15**, 301.

man sie von Oxytrimesinsäure trennen kann. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zerfällt sie in Kohlendioxid und Phenol, und bei der trockenen Destillation spaltet sie sich in Salicylsäure, Phenol und Kohlendioxid. Erhitzt man ihr Dinatriumsalz, $C_6H_3(OH)(CO_2Na)_2$, auf 250°, so entsteht das Trinatriumsalz, $C_6H_3(ONa)(CO_2Na)_2$, neben Phenol und Kohlendioxid, während beim Erhitzen des Kaliumsalzes auf 280° bis 300° viel Paraoxybenzoësäure gebildet wird (Ost).

a-Methyloxyisophtalsäure, $C_6H_3(OCH_3)(CO_2H)_2$, bildet sich durch Oxydation von a-Metaxylenylmonomethyläther [1]) oder Methylparahomosalicylsäure [2]) mit Kaliumpermanganat und krystallisirt aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln, welche bei 261° schmelzen (Schall).

a-Dimethyloxyisophtalat, $C_6H_3(OH)(CO_2.CH_3)_2$, bildet grosse, flache Nadeln, welche bei 96° schmelzen (Jacobsen).

a-Diäthyloxyisophtalat, $C_6H_3(OH)(CO_2.C_2H_5)_2$, krystallisirt in feinen, bei 52° schmelzenden Nadeln, welche in Natronlauge löslich sind (Ost).

v-Oxyisophtalsäure (2:1:3) entsteht, wenn man Orthoaldehydsalicylsäure [3]) oder Sulfaminisophtalsäure [4]) mit Kali schmilzt. Sie krystallisirt in haarfeinen Nadeln, welche bei 243° bis 244° schmelzen, sich bei 24° in 700 und bei 100° in 35 bis 40 Theilen Wasser lösen; Eisenchlorid färbt die Lösung kirschroth; die wässerige und alkoholische Lösung zeigen blau violette Fluorescenz, welche auf Zusatz von Alkalien verschwindet. Beim Erhitzen zerfällt die Säure zum grösseren Theile in Salicylsäure und Kohlendioxid.

v-Methyloxyisophtalsäure, $C_6H_3(OCH_3)(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation von Methylorthohomosalicylsäure und krystallisirt aus Wasser in Prismen, welche bei 216° bis 218° schmelzen, wobei sie sich bräunen und sublimiren (Schall).

s-Oxyisophtalsäure (5:1:3) bildet sich beim Schmelzen von s-Sulfoisophtalsäure mit Kali, sowie aus Amidoisophtalsäure durch die Diazoreaction. Sie krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, in büschelförmig vereinigten Nadeln, mit zwei Molecülen Wasser, die bei 100° entweichen. Sie schmilzt bei 288° und sublimirt in glänzenden breiten Nadeln, löst sich bei 5° in 3280 Theilen Wasser und wird von Eisenchlorid schwach gelb gefärbt. Bei der Destillation mit gelöschtem Kalk zerfällt sie in Phenol und Kohlendioxid [5]):

		Schmelzp.
s-Dimethyloxyisophtalat, $C_6H_3(OH)(CO_2.CH_3)_2$,	feine Nadeln	160°
s-Diäthyloxyisophtalat, $C_6H_3(OH)(CO_2.C_2H_5)_2$,	monokl. Prismen	103°

1) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 898. 2) Schall, ibid. **12**, 828. 3) Tiemann u. Reimer, ibid. **10**, 1570. 4) Jacobson. 5) Heine, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 494; Lönnies, ibid. **13**, 705.

(453) Oxyterephtalsäure (2:1:4) wurde von Warren de la Rue und Müller durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoterephtalsäure erhalten [1]). Sie bildet sich auch, wenn man Paraxylenol [2]), Bromterephtalsäure [3]), Orthoaldehydometaoxybenzoësäure [4]) oder Metaoxyparatoluylsäure [5]) mit Aetzkali schmilzt.

Um sie darzustellen, löst man Amidoterephtalsäure in verdünnter Schwefelsäure, setzt Natriumnitrit hinzu und kocht [6]). Sie bildet ein Pulver, welches schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich ist und beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung sublimirt, ohne zu schmelzen. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv violettroth gefärbt. Destillirt man sie mit Sand gemischt, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Phenol, und erhitzt man sie mit Salzsäure auf 220°, so wird sie in Kohlendioxid und Metaoxybenzoësäure gespalten, während beim Schmelzen mit überschüssigem Aetznatron sich Salicylsäure, neben weniger Metaoxybenzoësäure, bildet [7]).

Methyloxyterephtalsäure, $C_6H_3(OCH_3)(CO_2H)_2$, bildet sich bei der Oxydation von Methylmetahomosalicylsäure [8]) und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Prismen, welche bei 277° bis 279° schmelzen und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° in Methylchlorid und Oxyterephtalsäure zerfallen.

Dimethyloxyterephtalat, $C_6H_4(OH)(CO_2.CH_3)_2$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Säure in Methylalkohol und krystallisirt in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 94° schmelzen, leicht in Weingeist und auch in heissem Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid ähnlich, wie die der Oxyterephtalsäure, nur schwächer, gefärbt. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich die Natriumverbindung $C_6H_3(ONa)(CO_2.CH_3)_2$, als weisser Brei aus, und erhitzt man die Säure mit Natron, Methyljodid und Holzgeist, so erhält man den Trimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)(CO_2.CH_3)_2$, als ölige, angenehm riechende Flüssigkeit.

Dimethylacetoxyterephtalat, $C_6H_3(OCO.CH_3)(CO_2.CH_3)_2$, bildet sich durch Erhitzen des Dimethyläthers mit Acetylchlorid und krystallisirt aus Weingeist in feinen, zu blumenkohlartigen Massen zusammengehäuften Nädelchen, welche bei 76° schmelzen (Burkhardt).

Dinitrooxyterephtalsäure, $C_6H(NO_2)(OH)(CO_2H)$, entsteht durch Einwirkung eines Gemisches concentrirter Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf Oxyterephtalsäure. Sie ist leicht in Wasser löslich und scheidet sich daraus in goldgelben, durchsichtigen, dem

[1]) Ann. Chem. Pharm. **121**, 96. [2]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 570. [3]) Fischli, ibid. **12**, 621. [4]) Tiemann und Landshoff, ibid. **12**, 1336. [5]) Hall und Remsen, ibid. **12**, 1433. [6]) Burkhardt, ibid. **10**, 144. [7]) Barth u. Schreder, ibid. **12**, 1260. [8]) Schall, ibid. **12**, 828.

Kalkspath ähnlichen Krystallen aus, die, wie ihre gelben oder rothen Salze explosiv sind [1]).

Methoxyldioxybenzoësäuren, $C_6H_2(OH)_2\langle{CH_2.OH \atop CO.OH}$.

(454) Couerbe entdeckte 1832 im Opium das Mekonin, $C_{10}H_{10}O_4$ [2]), und Wöhler und Liebig erhielten 1842 durch Oxydation von Narcotin oder Opian, eines ebenfalls im Opium enthaltenen Alkaloïds, die Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$ [3]), welche Wöhler näher untersuchte und fand, dass sie durch weitere Oxydation in Hemipinsäure, $C_5H_5O_3$, übergeht. Er nahm an, dass bei ihrer Bildung ein Molecül Opiansäure Sauerstoff aufnehme und zwei Molecüle Hemipinsäure liefere und sagt: „Sie enthält als Radical die Hälfte vom Opiansäureradical. Dies soll durch ihren Namen angedeutet werden [4])."

Anderson, welcher ebenfalls die Oxydationsproducte des Narcotins untersuchte, erhielt neben diesen beiden Säuren das Opianyl und hob hervor, dass es eine interessante Beziehung zu Opiansäure und Hemipinsäure zeige, wenn man die Formel der letzteren verdoppele, was sich aus seinen und Laurent's [5]) Versuchen als nothwendig ergebe. „Denn man hat:

Opianyl	$C_{10}H_{10}O_4$,
Opiansäure . . .	$C_{10}H_{10}O_5$,
Hemipinsäure . .	$C_{10}H_{10}O_6$,

wie wenn diese drei Verbindungen verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals wären [6])."

Später fand er, dass Opianyl identisch mit Mekonin ist [7]).

Matthiessen und Foster machten dann die wichtige Beobachtung, dass, wenn Opiansäure mit Kalilauge eingedampft wird, sie sich in Mekonin und Hemipinsäure spaltet:

$$2\,C_{10}H_{10}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{10}H_{10}O_6.$$

Ferner fanden sie, dass durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam die Opiansäure zu Mekonin reducirt wird:

$$C_{10}H_{10}O_5 + 2\,H = C_{10}H_{10}O_4 + H_2O.$$

Diese höchst eigenthümlichen Reactionen lassen, nach ihnen, sich einfach erklären, wenn man annimmt, dass sich zunächst ein Hydrat des Mekonins, $C_{10}H_{12}O_5$, bildet, welches aber sehr unbeständig ist. Dieses zugegeben, ist die Zersetzung der Opiansäure vollständig analog der des

1) Burkhardt, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1273. 2) Ann. chim. phys. **49**, 44; **50**, 337; **59**, 148. 3) Ann. Chem. Pharm. **44**, 126. 4) Ibid. **50**, 1. 5) Compt. rend. **20**, 1118. 6) Ibid. **86**, 179. 7) Ibid. **98**, 44.

Benzaldehyds in Benzylalkohol und Benzoësäure, und die Reduction der ersteren entspricht ebenfalls der von Benzaldehyd zu Benzylalkohol.

Indem sie Hemipinsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure kochten, erhielten sie Kohlendioxid, Methyljodid und Hypogallussäure nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2HJ = CO_2 + 2CH_3J + C_7H_6O_4.$$

Bei Anwendung von Salzsäure bildete sich zunächst Methylhypogallussäure, $C_8H_8O_4$, die bei weiterem Erhitzen in Hypogallussäure überging.

Die Hemipinsäure sowohl als Opiansäure und Mekonin enthalten folglich zweimal Methyl; sie sind Abkömmlinge der noch unbekannten, normalen Verbindungen:

Normekonin $C_8H_6O_4$,
Noropiansäure $C_8H_6O_5$,
Norhemipinsäure . . . $C_8H_6O_6$,

wie man sie abgekürzt bezeichnen kann, und das gewöhnliche Mekonin wäre dann Dimethylnormekonin u. s. w.

Es gelang ihnen dann, das letztere, sowie die Opiansäure durch Erhitzen mit Salzsäure oder Jodwasserstoff in Methylnormekonin $C_9H_8O_4$, und Methylnoropiansäure, $C_9H_8O_5$, zu verwandeln.

Sie fassten die Hemipinsäure als Dimethyldioxyterephtalsäure und die Opiansäure als einen Aldehyd derselben auf[1]). Wie aber Matthiessen und Wright fanden, bildet die erstere leicht ein Anhydrid, weshalb man sie als Dimethyldioxyphtalsäure betrachten muss. Für die Opiansäure stellten Liebermann und Chojnacki folgende Formel auf:

$$C_6H_2(OCH_3)_2\left\langle\begin{matrix}COH\\CO.OH\end{matrix}\right. .$$

Dieselbe wurde durch die Versuche von Beckett und Wright bestätigt, welche auch fanden, dass die Hypogallussäure identisch mit Protocatechusäure ist.

Was das Mekonin betrifft, so konnte es entweder Hemipinaldehyd oder das Anhydrid einer Alkoholsäure sein:

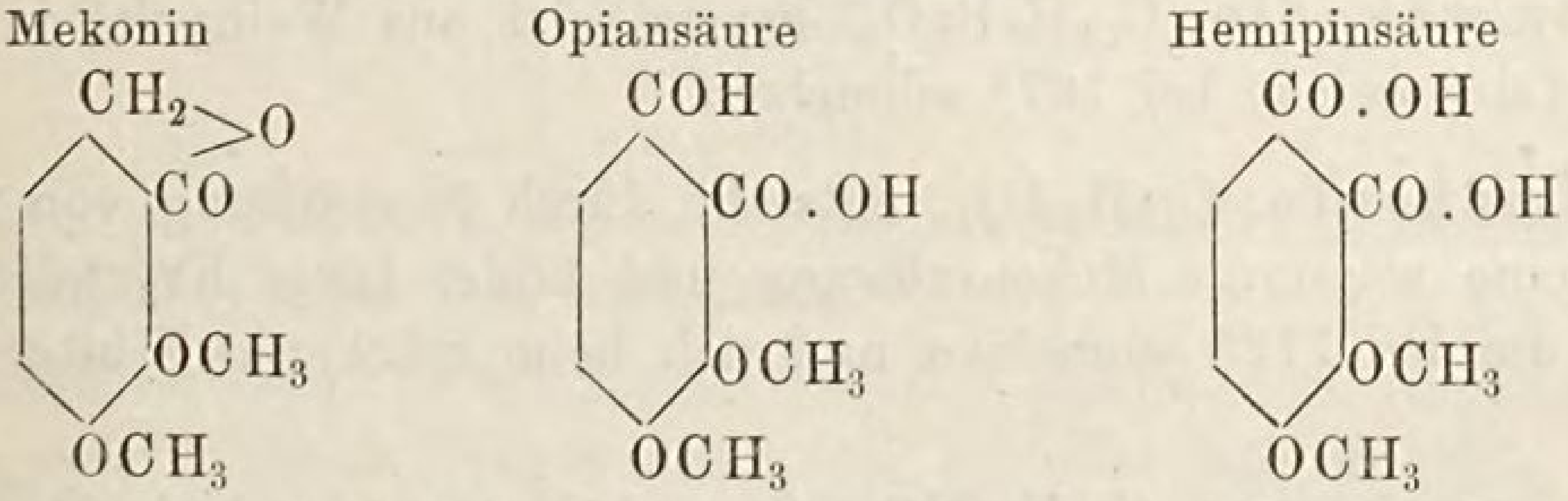
$$C_6H_2(OCH_3)_2\left\langle\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_2(OCH_3)\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O.$$

Für letztere Formel sprach, dass es aus Opiansäure durch Einwirkung von frei werdendem Wasserstoff entsteht und nicht wieder zu Opiansäure oxydirt werden kann, während letztere beim Erhitzen mit Aetzkali in Mekonin und Hemipinsäure gespalten wird.

[1]) Phil. Trans. 1863, 345; Journ. chem. Soc. [2] 1, 342; ibid. 6, 357.

Beckett und Wright bewiesen dann, dass diese Ansicht richtig ist[1]), was weitere Versuche von Hessert bestätigten. Die Hemipinsäure ist Dimethylpyrocatechindicarbonsäure und kann leicht in Protocatechusäure oder Pyrocatechincarbonsäure übergeführt werden, in welcher die Seitenketten die Stellung $CO_2H : OH : OH = 1 : 3 : 4$ haben. Da die Hemipinsäure zugleich ein Abkömmling der Phtalsäure ist, so muss das zweite Carboxyl entweder die Stellung 2 oder 6 einnehmen. Im letzteren Falle kann sie nur einen sauren Methylester, im ersteren aber zwei liefern. Wegscheider hat nun gefunden, dass zwei solche isomere Verbindungen existiren[2]). Ferner erhielt er durch Erhitzen von Opiansäure mit verdünnter Salzsäure Isovanillin[3]), während Beckett und Wright fanden, dass sich Methylvanillin bildet, wenn man Natriumopiannat mit Natronkalk destillirt.

Aus diesen Thatsachen folgt, dass die Constitution der oben erwähnten Verbindungen durch folgende Formeln dargestellt wird:



Mekonin steht daher zur Hemipinsäure in derselben Beziehung, wie Phtalid zur Phtalsäure.

(455) Mekoninsäure oder Methoxyldimethyldioxybenzoësäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(CH_2.OH)CO_2H$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Löst man ihr Lacton, das Mekonin, in Barytwasser, so entsteht Baryummekoninat, $(C_{10}H_{11}O_5)_2Ba$, dessen Lösung nach Hessert zu einer gummiartigen Masse eintrocknet[4]), während Prinz es in feinen, seideglänzenden Nadeln erhielt[5]). Zersetzt man es mit einer stärkeren Säure, so entsteht wieder Mekonin. Das Kupfersalz und Silbersalz sind Niederschläge, welche sich beim Erhitzen unter Freiwerden von Mekonin zersetzen.

Mekonin, $C_{10}H_{10}O_4$, findet sich, wie schon erwähnt, im Opium. Anderson erhielt es, neben anderen Producten, durch Oxydation von Narcotin mit Salpetersäure, und es entsteht auch durch Reduction von Opiansäure.

Um es darzustellen, schüttelt man die Mutterlauge der Opiumalkaloïde mit Aether aus, destillirt denselben ab, wäscht den Rückstand mit Salzsäure und krystallisirt ihn aus Wasser um (Anderson).

[1]) Journ. Chem. Soc. 1876, **1**, 164, 281, 461. [2]) Monatshefte, Chem. **3**, 348. [3]) Ibid. **3**, 798. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 240. [5]) Journ. prakt. Chem. [2] **24**, 373.

Es bildet glänzende, weisse Nadeln, welche bitter schmecken, bei 102° bis 102·5° schmelzen (Wright), und beim vorsichtigen Erhitzen in schönen Krystallen sublimiren. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich; von kochendem Wasser bedarf es 22, und von Wasser von 15·5° 700 Theile zur Lösung. Erwärmt man es mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich eine purpurfarbene Lösung.

Wie Berthelot gezeigt hat, bildet es Ester, wenn man es mit Stearinsäure oder Benzoësäure erhitzt, woraus er schloss, dass es ein Alkohol sei [1]).

Chlormekonin, $C_{10}H_9ClO_4$, erhielt Anderson durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Mekonin oder dessen wässerige Lösung. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, welche kaum in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser und reichlicher in Weingeist löslich sind, bei 175° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

Brommekonin, $C_{10}H_9BrO_4$, krystallisirt aus Weingeist in farblosen Nadeln, welche bei 167° schmelzen.

Jodmekonin, $C_{10}H_9JO_4$, entsteht durch Einwirkung von Chlorjod auf eine wässerige Mekoninlösung und bildet lange Krystalle oder Nadeln, die bei 112° schmelzen und sich beim stärkeren Erhitzen zersetzen.

Nitromekonin, $C_{10}H_9(NO_2)_2O_4$, erhält man durch Auflösen von Mekonin in kalter, concentrirter Salpetersäure und Fällen mit Wasser. Es krystallisirt aus Weingeist in weissen Nadeln oder Prismen, welche bei 160° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren. In heissen Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und scheidet sich auf Zusatz von Säuren nicht wieder ab, indem wohl Nitromekoninsäure entsteht.

Amidomekonin, $C_{10}H_9(NH_2)O_4$, entsteht beim Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit Essigsäure und Eisenfeile. Auf Zusatz von Wasser fällt es als gelbliches Pulver aus, das in kaltem Benzol schwer löslich ist und bei 171° schmilzt.

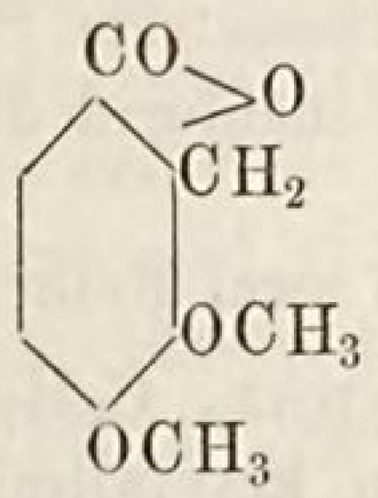
Methylnormekonin, $C_6H_2(OCH_3)(OH)C_2H_2O_2$, bildet sich beim Erhitzen von Mekonin mit Salzsäure oder Jodwasserstoff (Matthiessen und Foster), sowie beim vorsichtigen Schmelzen von Mekonin oder Narcotin mit Kali (Beckett und Wright). Es krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen, welche bei 125° schmelzen; Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schön blau, welche Farbe auf Zusatz von Ammoniak in Roth übergeht. Durch weiteres Schmelzen mit Kali wird es in Protocatechusäure verwandelt.

ψ-Mekonin. Wenn man das weiter unten erwähnte Hemipinimid mit Zinn und Salzsäure kocht, so entsteht Hemipinimidin:

[1]) Ann. chim. phys. [3] 56, 51; Ann. Chem. Pharm. 112, 356.

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ C{=}NH\end{matrix}\right\rangle O + 4H = (CH_3O)_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \\ C{=}NH\end{matrix}\right\rangle O + H_2O.$$

Dasselbe krystallisirt aus Benzol in Blättchen, welche bei 181° schmelzen und durch Einwirkung von Natriumnitrit auf ihre salzsaure Lösung in Nitrosohemipinimidin, $C_{10}H_{10}O_3N(NO)$, übergehen, das aus heissem Alkohol in gelben, seideglänzenden Nädelchen krystallisirt und sich in Natronlauge unter Stickstoffentwickelung löst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ψ-Mekonin aus, welches aus heissem Wasser in farblosen, bei 123° bis 124° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Seine Isomerie mit Mekonin ergiebt sich aus folgender Formel:



Nitro-ψ-Mekonin, $C_{10}H_9(NO_2)O_4$, krystallisirt in schönen, gelblichen Nadeln, die bei 166° schmelzen.

Amido-ψ-Mekonin, $C_{10}H_9(NH_2)O_4$, gleicht dem Amidomekonin, ist aber sehr leicht in Benzol löslich und schmilzt bei 165°[1]).

Mekonoiosin, $C_8H_{10}O_2$, kommt ebenfalls im Opium vor und krystallisirt in Blättern, die bei 88° schmelzen, sich in 27 Theilen kaltem und in fast jedem Verhältnisse in kochendem Wasser lösen. Erhitzt man es mit Schwefelsäure, so entsteht eine schön grüne Lösung[2]).

Aldehydodioxybenzoësäuren, $C_6H_2(OH)_2<^{COH}_{CO.OH}$.

(456) Noropiansäure, $2C_8H_6O_5 + 3H_2O$, erhielt Wright, neben Methyljodid, durch Kochen von Opiansäure mit der vierfachen Menge von 50procentiger Jodwasserstoffsäure. Sie ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in feinen Prismen, welche bei 100° wasserfrei werden und bei 171° schmelzen. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid tief blaugrün und dann auf Zusatz von Ammoniak oder Soda braunroth gefärbt. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und löst sich in Alkalien mit gelber oder brauner Farbe. Das Bleisalz ist ein canariengelber Niederschlag[3]).

Methylnoropiansäure, $C_6H_2(OCH_3)OH(COH)CO_2H$, erhielten Matthiessen und Foster durch Erhitzen von Opiansäure mit Salzsäure oder Jodwasserstoff. Um sie darzustellen, leitet man Chlorwasser-

[1]) Salomon, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 883. [2]) T. u. H. Smith, Pharm. Journ. Trans. [3] 8, 981. [3]) Journ. chem. Soc. 1877, 2, 545.

stoff in eine erwärmte Lösung von 50 g Opiansäure in 600 ccm starker Salzsäure, bis nach etwa zwei Tagen sich beim Stehen keine Opiansäure mehr ausscheidet. Man concentrirt dann die Lösung, löst den ausgeschiedenen Krystallbrei in Wasser, neutralisirt genau mit Ammoniak und setzt Baryumchlorid zu, welches einen braunen Niederschlag erzeugt, den man abfiltrirt. Auf Zusatz von Ammoniak zum Filtrat scheidet sich das Baryumsalz aus, das man nach dem Waschen mit Schwefelsäure zersetzt [1]).

Sie ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, langen Prismen oder durchsichtigen, glasglänzenden Säulen, welche verschiedene Mengen Wasser enthalten, das an der Luft leicht entweicht. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 154°; ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelblau, und auf Zusatz von Ammoniak hellroth gefärbt.

Als Phenolsäure bildet sie zwei Reihen von Salzen:

Silbermethylnoropianat, $C_9H_7O_5Ag$, ist ein gallertartiger Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird, in heissem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet.

Baryummethylnoropianat, $C_9H_6O_5Ba + H_2O$, fällt ebenfalls gallertartig aus und verwandelt sich beim Stehen in körnige Krystalle.

Chlormethylnoropiansäure, $C_6H(OCH_3)OH(COH)CO_2H$, wird durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Methylnoropiansäure erhalten und krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, glänzenden Nadeln, welche bei 206° schmelzen (Prinz).

Nitromethylnoropiansäure, $C_6H(NO_2)(OCH_3)OH(COH)CO_2H + H_2O$, entsteht durch Behandlung von Methylnoropiansäure mit verdünnter Salpetersäure (Matthiessen und Foster). Man erhält sie auch durch anhaltendes Erhitzen von Nitropiansäure mit Chlorwasserstoff. Sie krystallisirt in strahlig gruppirten Nadeln, welche bei 120° ihr Wasser verlieren und bei 203° schmelzen [2]).

(457) Dimethylnoropiansäure oder Opiansäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COH)CO_2H$, erhielten Wöhler und Liebig durch Kochen von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und Mangandioxid. Blyth fand, dass sie auch beim Erhitzen mit Platinchlorid entsteht [3]), und Anderson gewann sie durch Oxydation des Narcotins mit verdünnter Salpetersäure. Um sie darzustellen, erhitzt man nach Matthiessen und Foster 100 g Narcotin mit 1500 g Wasser und 150 g Schwefelsäure zum Kochen, setzt dann ziemlich rasch 150 g feingepulverten Braunstein, entsprechend 90 g Mangandioxid, hinzu und filtrirt die heisse Lösung. Beim Erkalten scheidet sich Opiansäure ab, welche man durch Umkrystallisiren reinigt.

[1]) Prinz, Journ. prakt. Chem. [2] **24**, 368. [2]) Elbel, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2306. [3]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 29.

Um sie vollständig farblos zu erhalten, löst man sie nach Wöhler in Natriumhypochlorit, erhitzt zum Kochen und setzt im Ueberschusse zu. Man kann auch, wie Prinz fand, die aus Salpetersäure und Arsentrioxid sich entwickelnden Dämpfe durch die kochende Lösung leiten. Vollständig weiss erhält man sie, wenn man in die heisse, mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung Kaliumpermanganatlösung eintropft, bis sie weingelb geworden ist[1]). Die bei der Darstellung in der Mutterlauge gebliebene erhält man rein, indem man mit Aether ausschüttelt, welcher die färbenden Stoffe nicht aufnimmt (Wegscheider).

Sie ist wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, sowie in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in dünnen, schmalen Prismen oder prachtvollen seideglänzenden Nadeln, welche bei 150^0 schmelzen (Wegscheider) und sich beim stärkeren Erhitzen unter Verbreitung eines vanilleähnlichen Geruches zersetzen (Wöhler). Sie reagirt schwach sauer, schmeckt schwach bitter, wird von Natriumamalgam und Wasser zu Mekonin reducirt und beim Eindampfen mit Kalilauge in letzteres und Hemipinsäure gespalten (Matthiessen und Foster; Beckett und Wright). Erhitzt man ihr Natriumsalz mit Natronkalk, so bildet sich Methylvanillin (§. 385), und beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160^0 bis 170^0 entsteht Isovanillin. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie beim Erhitzen in einen rothen Farbstoff, den Anderson für Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, hielt; Liebermann und Chojnacki aber fanden, dass er das nahe verwandte Rufiopin, $C_{14}H_8O_6$, ist[2]).

Die Salze der Opiansäure sind von Wöhler und von Wegscheider[3]) untersucht worden.

Kaliumopianat, $C_{10}H_9O_5K$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in verschiedenen Formen, die sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Aus Alkohol erhält man derbe, weisse Prismen mit zwei und einem halben Molecül, oder durchsichtige, rhombische Tafeln mit einem Molecül Krystallwasser.

Baryumopianat, $(C_{10}H_9O_5)_2Ba + 2H_2O$, bildet strahlig vereinigte Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und in der Wärme verwittern.

Bleiopianat, $(C_{10}H_9O_5)_2Pb + 2H_2O$, ist ziemlich schwer löslich und bildet sehr glänzende, durchsichtige Krystalle, wie es scheint von der Form des Sphens.

Silberopianat, $2C_{10}H_9O_5Ag + H_2O$, bildet nach Wöhler kurze Prismen, welche sich leicht gelb färben. Wegscheider fand, dass bei kurzer Lösung der Säure mit Silbercarbonat keine vollständige Sättigung stattfindet, beim längeren Kochen aber Reduction eintritt. Als er dann das Kaliumsalz mit Silbernitrat fällte, ging beim Waschen der

[1]) Prinz, Journ. prakt. Chem. [2] **24**, 353. [2]) Ann. Chem. Pharm. **162**, 321. [3]) Monatsh. Chem. **3**, 348.

grössere Theil des Silberopianats in Lösung, weshalb er es durch Vermischen concentrirter Lösung von Silberfluorid und Kaliumopianat darstellte. Der gelbliche, zähe, amorphe Niederschlag verwandelte sich beim Umrühren in halbkugelige oder warzige, aus kleinen Prismen bestehende Massen, die sich leicht mit wenig Wasser auswaschen liessen.

Methylopianat, $C_{10}H_9O_5(CH_3)$, gewann Wegscheider durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz. Wie Liebermann und Kleemann fanden, bildet es sich auch leicht, wenn man Opiansäure mit Methylalkohol kocht[1]). Es krystallisirt aus Weingeist in monosymmetrischen, flachen Nadeln und aus Aether in glasglänzenden dicken Tafeln oder kurzen Prismen, welche bei 102° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil sublimiren. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es rasch in Methylalkohol und Opiansäure, welche man auf diese Weise leicht rein gewinnt (Liebermann und Kleemann).

Aethylopianat, $C_{10}H_9O_5(C_2H_5)$, bildet sich nach Wöhler leicht durch Sättigen einer warmen, alkoholischen Lösung von Opiansäure mit Schwefeldioxid, während Chlorwasserstoff es nicht erzeugte. Anderson aber erhielt es einmal zufällig, als er Salzsäure zu einer weingeistigen Lösung des Kaliumsalzes setzte, und Prinz gewann es durch Einwirkung des Chlorids auf absoluten Alkohol. Nach Liebermann und Kleemann erhält man es am einfachsten durch Kochen der Säure mit absolutem Alkohol.

Es krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder feinen Prismen, welche bei 92° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren.

(458) Opiananhydrid, $C_{20}H_{18}O_9$. Wöhler fand, dass Opiansäure beim längeren Schmelzen eine merkwürdige Veränderung erleidet, indem sie unlöslich in Wasser wird, und nahm an, sie gehe dabei in eine isomere Modification über, während nach Matthiessen und Wright sie Wasser verliert und sich die Verbindung $C_{40}H_{38}O_{19}$ bildet[2]). Wegscheider dagegen gelangte zur Ansicht, dass sie aus drei Molecülen Opiansäure entstehe und nannte sie Triopianid, $C_{30}H_{18}O_{14}$[3]). Wie aber Liebermann[4]) fand, welcher sie durch zweistündiges Erhitzen von Opiansäure im Luftstrome auf 160° darstellte, bildet sie sich nach der Gleichung:

$$2(CH_3O)_2(COH)C_6H_2.CO.OH = \begin{matrix}(CH_3O)_2(COH)C_6H_2.CO\\(CH_3O)_2(COH)C_6H_2.CO\end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

Opiananhydrid entsteht auch beim Erhitzen von Opiansäure mit Phosphorpentachlorid und krystallisirt aus heissem Aceton in schönen Nadeln, welche bei 234° schmelzen.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 881. 2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 63. 3) Monatsh. Chem. 4, 262. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2286.

Erhitzt man es mit Aetzkali und wenig Wasser, so zerfällt es in Mekonin und Hemipinsäure, während beim Kochen mit Kalilauge, oder wenn man es in Schwefelsäure löst und die Lösung in Wasser giesst, sich wieder Opiansäure bildet.

Acetylopiansäure. Wenn man aromatische Aldehyde oder Aldehydsäuren mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhitzt, so geht die Aldehydgruppe CHO in den Acetylsäurerest $CH{=}CH{-}CO_2H$ über. Opiansäure zeigt dieses Verhalten nicht, sondern es entsteht Acetylopiansäure, welche aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, welche bei 120^0 bis 121^0 schmelzen. In kalten Alkalien ist sie nicht löslich und zerfällt erst beim Kochen damit in Essigsäure und Opiansäure; sie enthält daher kein Carboxyl, und ihre Constitution muss durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CH.O.CO.CH_3\end{matrix}\right.\!\!>O\ .$$

Es scheint demnach, dass die Opiansäure nicht nur als Orthoaldehydsäure, sondern auch als Lacton fungiren kann [1]). Je nach den Bedingungen kann die eine Form in die andere übergehen (§. 466):

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\ \\ CHO\end{matrix}\right. = (CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CH.OH\end{matrix}\right.\!\!>O\ .$$

Opianschweflige Säure, $C_6H_2(OCH_3)_2(CHO\ .\ SO_3H_2)CO_2H$, entsteht, wenn man Opiansäure in warmer, wässeriger, schwefliger Säure löst:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CHO\\ \\ CO.OH\end{matrix}\right. + SO_2(OH)_2 = (CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\ O.SO_2H\end{matrix}\right.\\ \\ CO.OH\end{matrix}\right. .$$

Beim Verdunsten in gelinder Wärme bleibt die Verbindung als fein krystallinische Masse zurück, welche von Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Ihre Lösung schmeckt eigenthümlich bitterlich und hinterlässt lange Zeit einen eigenen süsslichen Nachgeschmack.

Baryumopiansulfit, $(C_{10}H_{10}O_5\ .\ SO_3H)_2Ba + 3\,H_2O$, erhält man durch Auflösen von Baryumcarbonat in der frisch bereiteten Lösung und krystallisirt in glänzenden, rhomboëdrischen Tafeln.

Bleiopiansulfit, $(C_{10}H_{10}O_5\ .\ SO_2H)_2Pb + 6\,H_2O$, wird ähnlich erhalten und bildet sehr glänzende, vierseitige Prismen oder sechsseitige Tafeln (Wöhler).

Diese Salze entsprechen den Aethidensulfiten (Bd. III, §. 519).

[1]) Liebermann u. Kleemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2287.

(459) Thiopiansäure, $(CH_3O)_2C_6H_2(CHS)CO_2H$, erhielt Wöhler durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme Lösung von Opiansäure als gelbes Pulver, welches aus Weingeist in gelblichen, feinen durchsichtigen Prismen krystallisirt, welche unter 100° schmelzen und sich dann wie die längere Zeit geschmolzene Opiansäure verhalten.

Chloropiansäure, $(CH_3O)_2CHCl(COH)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumchlorat auf eine heisse, salzsaure Lösung von Opiansäure und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, bei 210° bis 211° schmelzenden Prismen (Prinz).

Bromopiansäure, $(CH_3O)_2C_6HBr(COH)CO_2H$, erhält man auf Zusatz von Brom zu einer kochenden Lösung von Opiansäure (Prinz) und wenn man Opiananhydrid mit Brom zusammenreibt (Wegscheider). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, verzweigten Nadeln, welche bei 204° schmelzen.

Nitroopiansäure, $(CH_3O)_2C_6H(NO_2)(COH)CO_2H$, entsteht, neben Nitrohemipinsäure, durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Opiansäure. Sie ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in glänzenden, gelben Prismen, welche bei 166° schmelzen. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut.

Opianylphenylhydrazid, $C_{16}H_{14}N_2O_3$, bildet sich beim Vermischen heisser Lösungen von Opiansäure, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (§. 167):

$$C_{10}H_{10}O_5 + C_6H_5N_2H_3 = C_{16}H_{14}N_2O_3 + 2H_2O.$$

Es krystallisirt aus Weingeist in fast farblosen Nadeln, welche bei 175° schmelzen, in Alkalien unlöslich sind, sich aber in concentrirter Salzsäure lösen, durch Wasser aber wieder abgeschieden werden. Es ist demnach eine schwache Base und eine sehr beständige Verbindung, welche von concentrirter Schwefelsäure selbst bei 130° nicht zersetzt wird und wohl folgende Constitution hat:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CO-N.C_6H_5\\ \quad\quad|\\ CH=N\end{array}\right. .$$

Nitroopiansäurephenylhydrazin, $C_{16}H_{15}N_3O_6$, bildet sich in ähnlicher Weise nach der Gleichung:

$$(CH_3O)_2C_6H(NO_2)\left\langle\begin{array}{l}CO.OH\\ CHO\end{array}\right. + NH_2-NH.C_6H_5 =$$

$$(CH_3O)_2CH(NO_2)\left\langle\begin{array}{l}CO.OH\\ CH=N-NH.C_6H_5\end{array}\right. + H_2O.$$

Es krystallisirt in prachtvoll carminrothen Nadeln, welche bei 184° schmelzen und sich in Alkalien mit rother Farbe lösen. Säuren ver-

wandeln es in Nitroopianylphenylhydrazid, $C_{16}H_{13}N_3O_5$, welches in schönen, gelben, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 173° schmelzen, in Alkalien unlöslich sind und sich wie eine beständige, schwache Base verhalten [1].

Wenn man es mit weingeistigem Kali kocht, so zerfällt es in Methylalkohol und Nitromethylnoropianphenylhydrazid, $C_{15}H_{11}N_3O_5$, welches man auch aus Methylnoropiansäure erhalten hat [2]. Dasselbe krystallisirt in glitzernden, gelben, bei 191° schmelzenden Blättchen und verhält sich als schwache Säure, da es ein Phenol ist.

Amidopianphenylhydrazid, $C_{16}H_{15}N_3O_3$, erhält man durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure. Es krystallisirt in feinen Nadeln und oxydirt sich an der Luft zu Amidohemipinphenylhydrazid (§. 463).

(460) Isonoropiansäure, $C_6H_2(OH)_2(COH)CO_2H(CO_2H:OH:OH:COH = 1:3:4:5)$, entsteht, wenn man die folgende Verbindung mit Salzsäure auf 170° bis 180° erhitzt. Sie ist ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in gelblichen Nadeln, welche etwas oberhalb 240° unter Zersetzung schmelzen. Ihre wässerige Lösung wird von Alkalien gelb und von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; auf Zusatz von Ammoniak schlägt die Farbe plötzlich in Rothviolett um. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und Fehling's Lösung beim Kochen [3].

Methylisonoropiansäure oder Aldehydovanillinsäure, $C_6H_2(OCH_3)OH(COH)CO_2H$, bildet sich, neben Vanillin, wenn man Vanillinsäure (§. 388) mit Natronlauge und Chloroform erhitzt. Sie ist leicht in Weingeist, sehr wenig in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser löslich, aus welchem sie in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 221° bis 222° schmelzen. Als Aldehydosäure verbindet sie sich mit saurem Natriumsulfit; Natronlauge färbt die Lösung intensiv gelb und Eisenchlorid schmutzig rothviolett.

Ihre Constitution ergiebt sich daraus, dass bei der Synthese von Aldehyden oder Aldehydosäuren aus Phenolen mittelst Chloroform die Aldehydgruppe sich zum Hydroxyl in die Ortho- oder Parastellung begiebt. Da in der Vanillinsäure letztere besetzt ist, so muss die Aldehydgruppe sich neben das Hydroxyl lagern, und in der Aldehydovanillinsäure befinden sich daher beide Gruppen in derselben Stellung wie in Salicylaldehyd, womit auch ihr Verhalten gegen Natronlauge und Eisenchlorid stimmt [4].

Als Phenol bildet sie zwei Reihen von Salzen [5].

[1]) Liebermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 763. [2]) Elbel, ibid. 19, 2306. [3]) Mendelsohn u. Tiemann, ibid. 10, 393. [4]) Ibid. 9, 1278. [5]) Mendelsohn u. Tiemann, ibid. 10, 395.

Methylaldehydovanillat, $C_6H_2(OCH_3)OH(COH)CO_2.CH_3$, entsteht durch Erhitzen der Säure mit Kali, Holzgeist und Methyljodid und bildet gelbe Nadeln, welche bei 134° bis 135° schmelzen und in kohlensauren Alkalien löslich sind.

Isopiansäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COH)CO_2H$. Der Methylester derselben bildet sich neben der vorhergehenden Verbindung; er krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen Nadeln, welche bei 98° bis 99° schmelzen und in den Alkalicarbonaten unlöslich sind. Durch heisse Kalilauge wird er leicht verseift. Die durch Säuren aus dem Product abgeschiedene Isopiansäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, bei 210° bis 211° schmelzenden Nadeln, welche mit Natronlauge oder Eisenchlorid keine Färbung geben. Mit saurem Natriumsulfit bildet sie eine schwer lösliche Verbindung [1]).

Quercimerinsäure, $C_8H_6O_5 + H_2O$. Diese, der Isonoropiansäure sehr ähnliche Verbindung erhielten Hlasiwetz und Pfaundler durch Schmelzen von Quercetin mit Kali. Sie bildet Krystallkörner oder kleine Prismen, ist in Wasser leicht löslich und reducirt Silbersalze, sowie Fehling's Lösung. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau, und die alkalische röthet sich an der Luft. Beim weiteren Schmelzen mit Kali liefert sie Protocatechusäure [2]).

Dioxyphthalsäuren, $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$.

(461) Hemipinsäure oder Dimethyldioxyorthophtalsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)$, ist, wie schon erwähnt, ein Oxydationsproduct der Opiansäure und wird auch durch Oxydation der im Opium enthaltenen Alkaloïde, Oxynarcotin und Narceïn [3]) erhalten. Sie ist leicht in Weingeist löslich, sehr schwer in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, aus welchem sie in farblosen, geschoben vierseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche krystallisiren, welche zwei Molecüle Wasser enthalten, die schon unter 100° entweichen. Die verwitterte Säure schmilzt bei 180° und sublimirt in glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättern (Wöhler). Lässt man die Lösung freiwillig verdampfen, so erhält man Krystalle, welche ein halbes Molecül Wasser enthalten, während aus übersättigter Lösung sich solche mit einem Molecüle ausscheiden (Matthiessen und Foster). Sie schmeckt schwach sauer, etwas zusammenziehend, wird beim Erhitzen mit Natronkalk in Kohlendioxid und Dimethylpyrocatechin gespalten und geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Rufiopin über. Verdünnte Salzsäure zerlegt sie bei 160° bis 170° in Methylchlorid, Kohlendioxid, Isovanillinsäure und Protocatechu-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 397. [2]) Jahresb. 1864, 560. [3]) Beckett und Wright, Journ. Chem. Soc. 1876, 1, 461.

säure (Wegscheider). Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelbbraunen und mit Bleizucker einen weissen Niederschlag.

Normales Kaliumhemipinat, $C_{10}H_8O_6K_2$, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt nur schwierig.

Saures Kaliumhemipinat, $C_{10}H_9O_6K$, bildet dicke, sechsseitige Tafeln, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und sauer reagiren.

Normales Silberhemipinat, $C_{10}H_8O_6Ag_2$, ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Saures α-Methylhemipinat, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2.CH_3)CO_2H + H_2O$ ($OCH_3:OCH_3:CO_2CH_3:CO_2H = 4:3:2:1$), entsteht durch Oxydation von Methylopianat mit Kaliumpermanganat und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, schmalen, flachen Nadeln, die leicht verwittern, und entwässert bei 121° bis 122° schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt seine Lösung einen gelbbraunen Niederschlag.

Saures β-Methylhemipinat, $C_6H_2(OCH_3)(CO_2H)CO_2.CH_3$ (4:3:2:1), bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Hemipinsäure in Methylalkohol. Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus Weingeist in eisblumenartig verzweigten Nadeln oder sternförmig gruppirten Prismen und aus Benzol oder Chloroform in rhombischen Tafeln, welche bei 137° bis 138° schmelzen. Seine Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefällt (Wegscheider).

Saures Aethylhemipinat, $2C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2.C_2H_5)CO_2H + 3H_2O$, erhielt Anderson durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure. Es entsteht auch beim Erhitzen von Hemipinanhydrid mit Alkohol von 90 Proc. (Matthiessen und Wright) und krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 141° bis 142° schmelzen (Wegscheider). Seine Lösung wird von Eisenchlorid gefällt, weshalb es dem α-Methylester und nicht, wie man seiner Bildung nach erwarten sollte, der β-Verbindung entspricht.

Hemipinanhydrid, $C_{10}H_8O_5$, bildet sich beim einstündigen Erhitzen der Säure auf 180° (Beckett und Wright), sowie durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dieselbe (Prinz) und bei der Destillation der Methylester (Wegscheider). Es krystallisirt aus absolutem Alkohol, Benzol und besonders schön aus Xylol in glänzenden Nadeln, welche bei 167° schmelzen und leicht sublimiren. Erhitzt man es mit Eisessig und Zinkstaub, so wird es zu ψ-Mekonin reducirt (Salomon).

(462) Nitrohemipinsäure, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)_2 + H_2O$, erhält man am besten durch Kochen von Nitroopiansäure mit reiner Salpetersäure. Sie entsteht auch, wenn man Mekonin oder ψ-Mekonin

mit Salpetersäure unter Druck erhitzt (Salomon) und krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, glasglänzenden, harten Prismen, welche beim Erhitzen Wasser abgeben, bei 155° schmelzen und sich bei 160° bis 165° in das Anhydrid verwandeln, das aus Benzol in derben, hellgelben Prismen krystallisirt und bei 145° schmilzt [1]).

Amidohemipinsäure, $C_6H(NH_2)(OCH_3)_2(CO_2H)_2$, wurde zuerst aus ihrem Anhydrid erhalten, und Grüne stellte sie dann durch Reduction der Nitrohemipinsäure mit Natronlauge und Eisenvitriol dar. Die freie Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt, welche sauer reagirt, eine gelbe Farbe und schön grüne Fluorescenz zeigt; beim Eindampfen tritt Zersetzung ein.

Baryumamidohemipinat, $C_{10}H_9NO_6Ba$, erhält man durch Kochen des Anhydrids mit Barytwasser als goldglänzendes, krystallinisches Pulver, das nicht in Wasser, aber in verdünnten Säuren löslich ist.

Anhydramidohemipinsäure wurde von Prinz durch Einwirkung von salzsaurem Stannochlorid auf eine kochende Lösung von Nitroopiansäure erhalten und Azoopiansäure genannt [2]). Liebermann machte darauf aufmerksam, dass dieselbe wahrscheinlich das Anhydrid oder Anthranil der Amidohemipinsäure sei [3]):

$$(CH_3O)_2C_6H \begin{cases} CO.OH \\ NH \\ CO \end{cases} \quad (NH \text{ und } CO \text{ verbunden})$$

Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde von Grüne bewiesen.

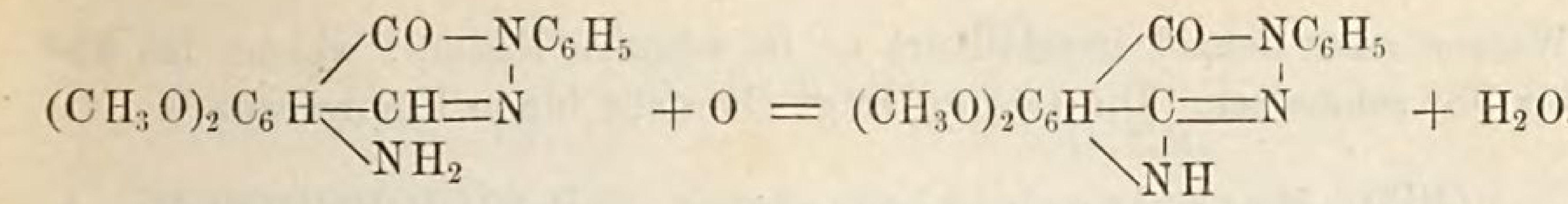
Sie krystallisirt aus Weingeist in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Lässt man ihre Lösung in concentrirter Salzsäure verdunsten, so krystallisirt das Hydrochlorat in sternförmig vereinigten Prismen, welche beim Trocknen alle Salzsäure verlieren. Ihr Kaliumsalz, $(CH_3O)_2CH(CONH)CO_2K$, ist ein krystallinisches, in Alkohol unlösliches Pulver.

Kocht man sie mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so entsteht die Acetylverbindung, welche in Nadeln krystallisirt und mit Wasser eine blau fluorescirende Lösung bildet. Sie zersetzt sich leicht unter Abgabe von Essigsäure und hat folgende Constitution:

$$(CH_3O)_2C_6H(CO_2H) \begin{cases} CO \\ | \\ N.C_2H_3O \end{cases}$$

Amidohemipinphenylhydrazid entsteht beim längeren Kochen der Anhydramidohemipinsäure mit Weingeist, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, sowie durch Oxydation von Amidopianphenylhydrazid an der Luft:

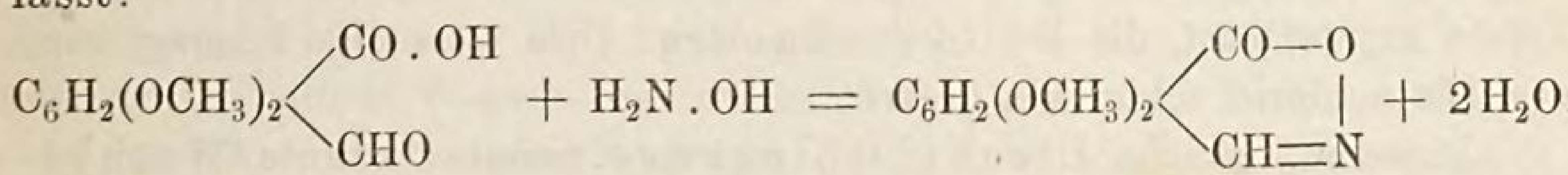
[1]) Grüne, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2299. [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 24, 362. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 351.



Es krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in kleinen, glasglänzenden, honiggelben, tetragonalen Pyramiden und schmilzt bei 222°[1]).

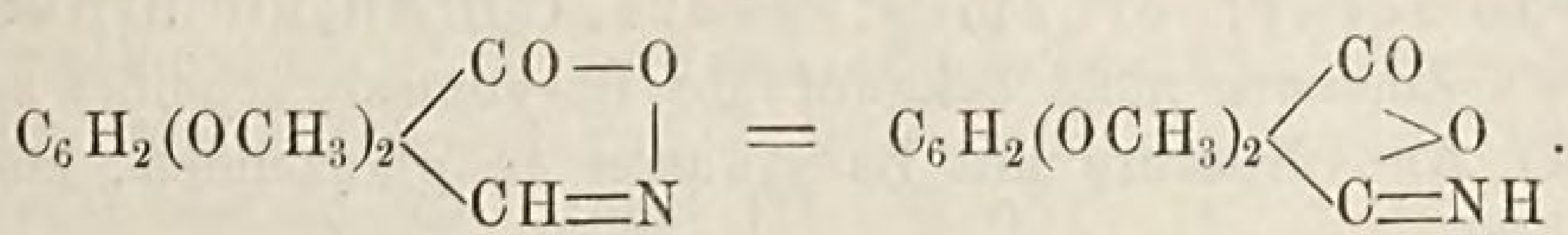
Diazohemipinsäure, $(CH_3O)_2C_6H(CO_2H)<\frac{N=N}{CO-O}>$, erhält man auf Zusatz von Salzsäure zu einer abgekühlten Lösung von Natriumamidohemipinat und Natriumnitrit. Sie bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen oder durch Schlag explodirt. Löst man sie in warmer Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Chlorid, $(CH_3O)_2C_6H(COH)_2N_2Cl$, in langen Nadeln aus, welche von Wasser sofort in ihre Bestandtheile zersetzt werden (Grüne).

Opianoximanhydrid, $C_{10}H_9NO_4$, entstetht, wenn man eine weingeistige Lösung von Opiansäure und salzsaurem Hydroxylamin stehen lässt:



Es krystallisirt aus Benzol in schönen, langen Nadeln, welche, vorsichtig erhitzt, bei 114° bis 115° schmelzen und beim Kochen mit Wasser in saures Ammoniumhemipinat übergehen[2]).

Hemipinimid, $C_{10}H_9NO_4$. Diese Verbindung, welche dem Phtalimid entspricht, entsteht, wenn man Ammoniumhemipinat erhitzt, sowie, wenn man eine alkoholische Lösung von Opiansäure mit salzsaurem Hydroxylamin kocht, wobei die vorhergehende Verbindung eine moleculare Umlagerung erleidet, die auch stattfindet, wenn man sie rasch auf 117° erhitzt. Die Temperatur steigt dann plötzlich auf 260°, und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu Krystallen von Hemipinimid:



Es krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen Nadeln, welche bei 228° bis 230° schmelzen und leicht sublimiren. Seine wässerige Lösung fluorescirt schön blau. Reibt man es mit einer kalten, alkoholischen Kalilösung an, so entsteht Kaliumhemipinimid, $C_{10}H_8O_4(NK)$, ein krystallinisches Pulver, dessen wässerige Lösung mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Hemipinimidsilber, $C_{10}H_8O_4(NAg)$, giebt.

Aethylhemipinimid, $C_{10}H_8O_4(NC_2H_5)$, erhält man, wenn man die Kaliumverbindung mit Aethyljodid auf 150° erhitzt. Aus heissem

[1]) Liebermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2275. [2]) Liebermann, ibid. 19, 2923.

Wasser oder Benzol krystallisirt es in schönen Nadeln, welche bei 96° bis 98° schmelzen. Die Lösung zeigt ebenfalls blaue Fluorescenz [1]).

(463) Methylnorhemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)OH(CO_2H)_2 + 2H_2O$ (4:3:2:1), entsteht beim kurzen Erwärmen von Hemipinsäure mit Jodwasserstoff [2]), sowie beim Erhitzen von saurem α-Methylhemipinat mit Salzsäure, und bildet warzige Krystalle, welche leicht in Wasser und Weingeist löslich sind. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und Fehling's Lösung beim Erwärmen, giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung und schmilzt bei 152° bis 155° unter Zersetzung. Aus Aether scheidet sie sich als wasserfreies Pulver ab, welches unter Gasentwickelung bei 223° bis 225° schmilzt (Wegscheider). Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Isovanillinsäure und Kohlendioxid, und beim Schmelzen mit Kali geht sie in Protocatechusäure über.

Bei ihrer Darstellung aus Hemipinsäure entsteht nebenbei die Verbindung $C_9H_6O_4 + 2H_2O$, welche in glänzenden Prismen oder dünnen Tafeln krystallisirt, die bei 148° schmelzen. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid schön lila gefärbt.

Dieselbe, welche Liechti Opinsäure nannte, könnte Methylnorhemipinanhydrid sein, was Beckett und Wright bezweifeln, da sie Krystallwasser enthält, weshalb sie annehmen, sie sei, dem Salicylid (§. 368) entsprechend, in folgender Weise constituirt:

$$C_6H(OCH_3)\begin{cases} CO_2H \\ CO \\ O \end{cases}\!\!>$$

Nitromethylnorhemipinsäure, $C_6H(NO_2)(OCH_3)OH(CO_2H)_2$, entsteht, wenn man Methylnorhemipinsäure mit verdünnter Salpetersäure eindampft, und krystallisirt aus Weingeist in fast weissen, seideglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche bei 220° schmelzen [3]).

Amidomethylnorhemipinsäure, $C_6H(NH_2)(OCH_3)OH(CO_2H)_2$, ist im freien Zustande nicht bekannt; ihr Baryumsalz scheidet sich beim Kochen der Anhydrosäure mit Barytwasser in glänzenden, mattgelben Blättchen aus.

Anhydridamidmethylnorhemipinsäure, $(CH_3O)(OH)C_6H(CO_2H){<}{}^{CO}_{NH}{>}$, entsteht auf Zusatz von salzsaurem Stannochlorid zu einer siedenden gesättigten Lösung von Nitromethylnoropiansäure und krystallisirt in schön seideglänzenden Nadeln, welche bei 174° bis 175° unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht die Diacetylverbindung:

[1]) Liebermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2287. [2]) Beckett und Wright, loc. cit.; Liechti, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 149. [3]) Elbel, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2306.

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3.CO.O \end{matrix} \!\!>\! C_6H(CO_2H) \!<\! \begin{matrix} CO \\ | \\ N.CO.CH_3 \end{matrix}$$

Dieselbe krystallisirt in Nadeln, welche bei 205° schmelzen; ihre alkoholische Lösung fluorescirt schön blau. Beim Aufbewahren entweicht Essigsäure, und es bildet sich die Monacetylverbindung, $C_6H(OCH_3)(OC_2H_3O)(CO_2H)(CONH)$, welche bei 198° schmilzt und mit Weingeist keine fluorescirende Lösung bildet.

Isohemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)_2$, bildet sich durch Oxydation von Methylisopionat mit Kaliumpermanganat. Man erhält so den Methylester, welcher in Nadeln krystallisirt, die bei etwa 167° schmelzen. Die durch Verseifung daraus erhaltene Säure bildet weisse Nadeln, die kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und bei 245° bis 246° schmelzen (Mendelsohn und Tiemann).

(464) Dioxyisophtalsäure oder Resorcindicarbonsäure, $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$. Durch Erhitzen von Resorcin mit Natronlauge und Chloroform erhält man Dioxyisophtalaldehyd, $C_6H_2(OH)_2(COH)_2$, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich ist, sich aber leicht in Weingeist und Aether löst und letzterem durch Schütteln mit einer Lösung von saurem Natriumsulfit entzogen wird, ohne damit eine schwer lösliche Verbindung zu bilden. Aus heissem Wasser krystallisirt er in stark lichtbrechenden, langen Nadeln, welche bei 127° schmelzen und leicht sublimiren. In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe; schmilzt man ihn mit Aetzkali, so entsteht Resorcindicarbonsäure, welche aus Wasser in feinen, weissen Nadeln krystallisirt, die beim Erhitzen in Resorcin und Kohlendioxid zerfallen [1]). Ihre Constitution ist noch nicht näher ermittelt; die Stellung der Seitenketten ist wohl $OH:OH:CO_2H:CO_2H = 1:3:4:6$, da so die Carboxyle sich gegen die Hydroxyle sowohl in der Ortho- als Parastellung befinden (§. 461).

Dioxyterephtalsäure, $(OH:OH:CO_2H:CO_2H = 1:4:2:5)$. Dieselbe, welche auch Hydrochinondicarbonsäure genannt wird, erhält man durch Einleiten von Luft in eine alkalische Lösung von Succinylbernsteinsäureester (Band III, §. 631; IV, §. 89) und Zersetzung des Productes mit Schwefelsäure [2]). Sie lässt sich auch leicht durch Verseifung ihrer Ester darstellen und krystallisirt aus heissem Wasser in bräunlichgelben, blonden Haaren ähnlichen, langen verworrenen Nadeln, aus Weingeist aber in tiefgelben Blättchen, während sie sich aus Aether und Benzol in rhombischen Tafeln oder Prismen abscheidet, die grünlich gelb gefärbt sind und hellblaue Fluorescenz zeigen. Aus einer heissen übersättigten Lösung scheiden sich aber zunächst asymmetrische weisse und grüne Krystalle aus, von denen die letzteren

[1]) Lewy und Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 2210. [2]) Herrmann, ibid. **10**, 111.

etwas weniger schief sind als die ersteren. Bei weiterer Abkühlung erscheinen nun die rhombischen Prismen und zehren, wenn man wieder gelinde erwärmt, die asymmetrischen Krystalle auf. Isolirt man aber die letzteren, so gehen die weissen Blättchen beim Erkalten in grüne über, letztere beim Erwärmen wieder in die ersteren, und durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen kann man denselben Krystall unzählige Mal in die weisse oder grüne Modification überführen; findet dieses rasch statt, so empfängt man, da mit der Farbe sich auch die Gestalt ändert, den Eindruck, als würde der Krystall wie eine Ziehharmonika abwechselnd aufgezogen und zusammengedrückt [1]).

Die wässerige Lösung der Säure zeigt eine schwach smaragdgrüne und die weingeistige eine hellblaue Fluorescenz. Von Eisenchlorid werden sie intensiv rein blau gefärbt. Beim raschen Erhitzen zersetzt sich die Säure unter Bildung von Hydrochinon und anderen Producten [2]).

Normales Natriumdioxyterephtalat, $C_6H_4O_2(CO_2Na)_2 + 2H_2O$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in hellbräunlichen, flachen Prismen.

Saures Natriumdioxyterephtalat, $C_6H_4O_2(CO_2Na)CO_2H + 2H_2O$, bildet lebhaft gelbe, glänzende Prismen.

Basisches Natriumdioxyterephtalat, $C_6H_2(ONa)_2(CO_2Na)_2 + 12H_2O$. Die Säure löst sich in Natronlauge zu einer intensiv gelben, stark grün fluorescirenden Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von höchst concentrirter Natronlauge sich das basische Salz in grossen, durchsichtigen, flächenreichen Krystallen abscheidet, welche im durchfallenden Lichte schwach grünlichgelb, und im auffallenden rein hellblau erscheinen.

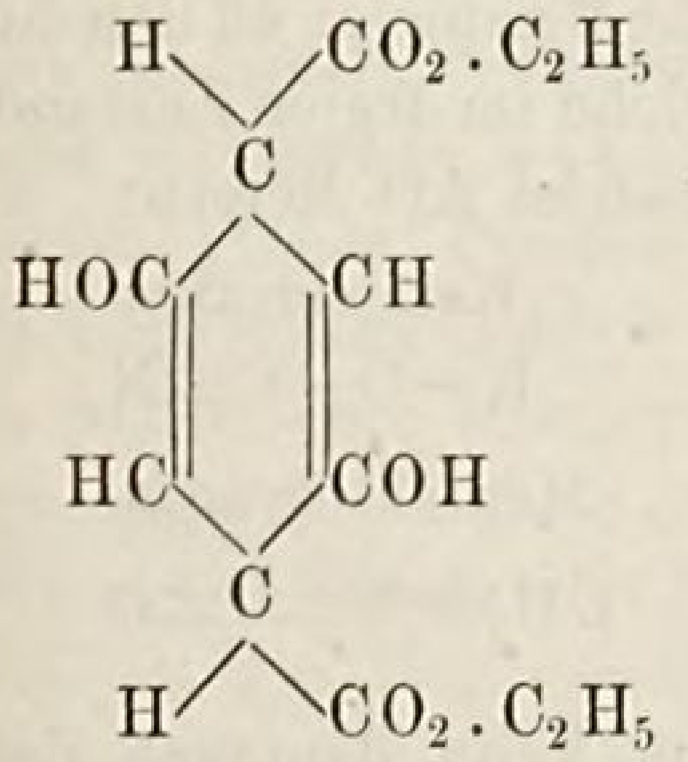
(465) Diäthyldioxyterephtalat, $C_6H_4O_2(CO_2.C_2H_5)$, entsteht auf Zusatz von Brom zu einer Lösung von Succinylbernsteinsäureester in Schwefelkohlenstoff [3]), sowie durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Dibromacetessigester, $CH_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$ [4]). Letztere Bildung entspricht der des Succinylbernsteinsäureesters aus Monobromacetessigester. Es krystallisirt aus Aether in kurzen dicken Prismen oder langen flachen Nadeln und aus Benzol in rechtwinkeligen rhombischen Tafeln, welche die Farbe des Uranglases haben und eine hellblaue Fluorescenz zeigen. Beim Erhitzen schmilzt es bei 133° bis 133·5° und sublimirt bei höherer Temperatur in flachen, grünen, glänzenden Blättchen mit schön blauer Fluorescenz. Seine weingeistige Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid blaugrün gefärbt. In Alkalien löst es sich mit tiefgelber Farbe; concentrirte Alkalilauge erzeugt darin tief orangerothe Niederschläge.

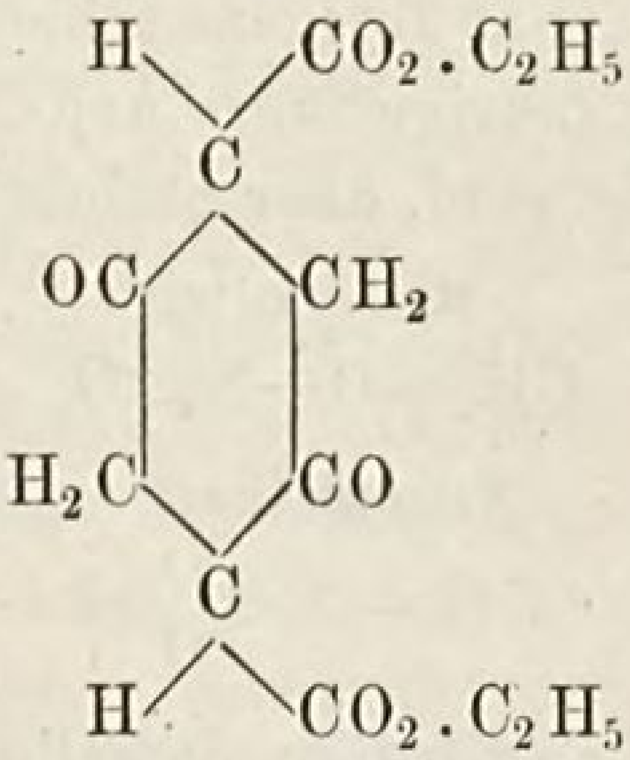
[1]) Lehmann, Zeitschr. Kryst. **10**, 3; Herrmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2229. [2]) Herrmann, Ann. Chem. Pharm. **211**, 335. [3]) Herrmann, ibid. **211**, 372; Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1411; Duisberg, ibid. **16**, 133; Ebert, Ann. Chem. Pharm. **229**, 45. [4]) Wedel, ibid. **219**, 71.

Diäthyldiacetoxyterephtalat, $C_6H_2(OCO.CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$, entsteht, wenn man den Diäthylester mit Acetylchlorid erhitzt, und krystallisirt aus Weingeist in farblosen, stark glänzenden Blättern, die bei 115° schmelzen (Wedel).

Aethyldioxyterephtalsäure, $C_6H_2(OH)_2(CO_2.C_2H_5)CO_2H$. Wenn man den Diäthylester in verdünnter Kalilauge löst und nach einiger Zeit den nicht verseiften Ester mit Essigsäure abscheidet, so fällt auf Zusatz von Baryumchlorid zur Lösung das Baryumsalz der Estersäure aus, welches leicht aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann, und aus dessen Lösung durch Salzsäure der Monäthylester der Dioxyterephtalsäure gefällt wird. Er krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, feinen Nadeln und beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in hellgelben, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen, die bei 184° schmelzen. Seine Lösung wird von Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Er ist eine starke, einbasische Säure.

Wenn man den Diäthylester mit alkoholischer Salzsäure und Zink kocht, so wird er wieder zu Succinylbernsteinsäureester reducirt, welchen man demnach als den Ester einer Dioxydihydrophtalsäure auffassen kann. Letzterer bildet sich wohl im ersten Stadium der Reaction, geht aber sofort in die isomere Verbindung über[1]:





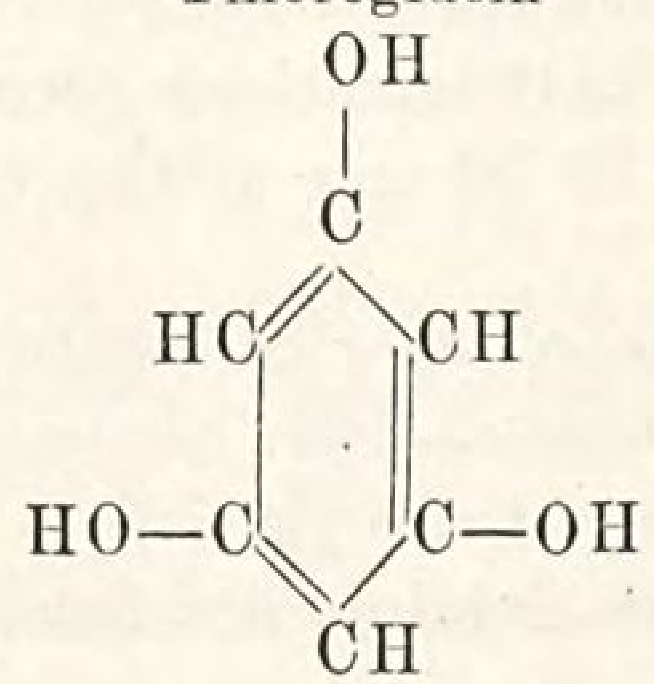
Für letztere Formel spricht zunächst seine Bildung aus Bromacetessigester, $CH_3.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$, welche unter Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgt; ferner, dass er leicht ein Diimid bildet (§. 449), durch Hydroxylamin in eine Oximidoverbindung übergeführt wird (Baeyer) und ein Phenylhydrazid und Diphenylhydrazid liefert[1]). Dagegen bildet er beim Erhitzen mit Acetylchlorid eine Diacetylverbindung (Wedel), welche man leichter erhält, wenn man seine ätherische Lösung mit Natriumäthylat versetzt, wobei ein rosenrother Niederschlag von $C_6H_4O_2Na_2(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht, der mit Acetylchlorid sofort in die Verbindung $C_6H_4(OC_2H_3O)_2(CO_2.C_2H_5)_2$ übergeht (Baeyer). Letztere Verbindungen muss man als Derivate der Dioxydihydrophtalsäure auffassen, in welche die Succinylbernsteinsäure oder Chinontetrahydrodicarbonsäure sich leicht verwandelt.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 428. [2]) Knorr, Ibid. **17**, 2055.

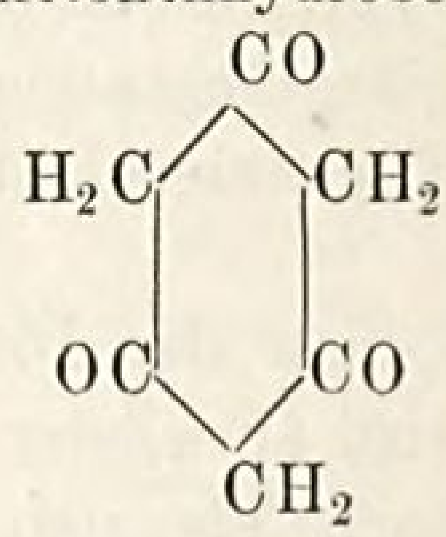
Auch die Dioxyterephtalsäure existirt wahrscheinlich in zwei Formen, als Hydrochinondicarbonsäure, $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, und als Chinondihydrodicarbonsäure, $C_6O_2H_4(CO_2H)_2$, welche leicht in einander übergehen. Nach ihrer Bildung aus Dibromacetessigester sollte ihr die letztere Constitution zukommen, während ihr ganzes Verhalten der ersteren entspricht. Man darf annehmen, dass die grüne Modification die Chinonsäure und die farblose die Hydrochinonsäure darstellt (Herrmann).

Einen ähnlichen Fall hat Baeyer beim Phloroglucin beobachtet, welches mit Hydroxylamin ein Trioxim bildet, indem das Trihydroxybenzol in Triketohexhydrobenzol übergeht [1]):

Phloroglucin



Triketohexhydrobenzol



Man kennt übrigens schon lange ähnliche Beispiele; zu den einfachsten gehören salpetrige Säure und Cyansäure, welche im freien Zustande höchst unbeständig sind, aber stabile Derivate zweierlei Art liefern:

Methylnitrit	Kaliumcyanat
$CH_3-O-N=O$	$K-O-C\equiv N$
Nitromethan	Methylisocyanat
$CH_3-N<^{O}_{O}>$	$CH_3-N=C=O$

Die Constitution derselben Verbindung kann demnach durch verschiedene Structurformeln oder tautomere Formeln, wie Laar [2]) sie nennt, ausgedrückt werden, welche gleich berechtigt sind. Die Atome sind im Molecül in fortwährender Bewegung begriffen, wobei eine Form in die andere übergeht, indem die leichten und sich am raschesten bewegenden Wasserstoffatome unter Umständen vom einen oder anderen Atom stärker angezogen werden. Wird aber Wasserstoff durch ein schwereres Atom oder Molecül ersetzt, so kommt letzteres über seine Attractionssphäre nicht mehr hinaus, und die labile Form geht in eine stabile über.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 3454; **19**, 159, 1800. [2]) Ibid. **18**, 648; **19**, 730.

Trioxyphtalsäuren, $C_6H(OH)_3(CO_2H)_2$.

(466) Gallocarbonsäure, $C_8H_6O_7 + 3H_2O$, entsteht, neben Pyrogallocarbonsäure (§. 400), wenn man Pyrogallol oder Gallussäure mit Ammoniumcarbonat auf 130° erhitzt. Sie erfordert bei 0° über 3000 Theile Wasser zur Lösung und krystallisirt aus heissem in sehr feinen Nadeln, welche bei 180° wasserfrei werden und oberhalb 270° unter Kohlendioxidentwickelung schmelzen. Verdünntes Eisenchlorid färbt ihre Lösung violett, concentrirtes aber grünbraun. Erhitzt man sie mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat an der Luft, so färbt sich letzteres rothviolett, und, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit einer von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser mischt, so entsteht ein intensiv violetter Niederschlag, welchen man daher auch mit kalkhaltigem Brunnenwasser erhält [1]).

Tetroxyphtalsäuren, $C_6(OH)_4(CO_2H)_2$.

(467) Tetroxyterephtalsäure. Wenn man eine ätherische oder alkoholische Lösung von Aethyldioxyterephtalat mit wasserfreiem Stickstofftrioxid behandelt, so geht sie in Dioxychinondicarbonsäureäther oder Aethyldioxychinonterephtalat, $C_6O_2(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$, über, das in gelben Prismen krystallisirt, welche in kaltem Wasser, Weingeist und Aether schwer, in Chloroform leichter löslich sind. Die Lösungen haben eine intensiv gelbrothe Farbe. Erhitzt man den Ester mit Natronlauge, so entsteht ein basisches Salz der Dioxychinonterephtalsäure, welche auf Zusatz von Säuren sofort in Kohlendioxid und Dioxychinon, $C_6O_2H_2(OH)_2$, zerfällt, das kleine schwarzbraune Krystalle bildet. Versucht man, die freie Säure durch Einwirkung von Stickstofftrioxid auf Dioxyterephtalsäure darzustellen, so entsteht Nitranilsäure, $C_6O_2(NO_2)_2(OH)_2$ (§. 99).

Aethyltetroxyterephtalat, $C_6(OH)_4(CO_2.C_2H_5)$, bildet sich, wenn man Schwefeldioxid in eine schwach alkalische Lösung des Dioxychinonesters leitet, und krystallisirt aus heissem Chloroform in goldgelben, bei 178° schmelzenden Blättchen. Von kalter Natronlauge wird es in Natriumtetroxyterephtalat, $C_6(OH)_4(CO_2Na)_2$, verwandelt, das in gelben Prismen krystallisirt. Zersetzt man es mit Schwefelsäure oder Salzsäure, so spaltet sich die Tetroxyphtalsäure in Kohlendioxid und Tetroxybenzol, $C_6H_2(OH)_4$, welches gelbe, bei 148° schmelzende Nädelchen bildet [2]).

[1]) Brunner u. Senhofer, Monatsh. Chem. 1, 468. [2]) Loewy, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2385.

Styrolgruppe.

Aethylbenzol, $C_6H_5 . C_2H_5$.

(468) Dasselbe wurde von Fittig und Tollens durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Aethylbromid erhalten [1]). Es bildet sich auch, wenn man Aethylen in ein erhitztes Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid leitet [2]), und in kleiner Menge, wenn man Benzol mit Aethyläther und Zinkchlorid auf 180° erhitzt [3]). Eigenthümlich ist seine Bildung aus Toluol, welches beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid, in einem offenen Gefässe, ausser anderen Kohlenwasserstoffen, ein Gemisch von Aethylbenzol und den drei Xylolen liefert, die sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lassen, deren Menge man aber auf die weiter unten beschriebene Weise ermitteln kann [4]). Was die Bildung derselben betrifft, so muss man annehmen, dass das Toluol sich in Benzol und Methylen spaltet, von welchem letzteren ein Theil sich mit Toluol zu den Xylolen vereinigt, während ein anderer zu Aethylen polymerisirt wird, das sich mit dem Benzol zu Aethylbenzol verbindet (§. 311).

Aethylbenzol ist eine dem Toluol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 136·5° siedet und bei 22·5° das specif. Gewicht 0·8664 hat. Von verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt, während, wenn man eine Lösung von Chromtrioxid in Eisessig anwendet, sich zugleich etwas Methylphenylketon bildet [5]). Aethylbenzol kommt auch, neben Toluol, im Knochentheer vor [6]).

α-Aethylphenol, $C_6H_4(C_2H_5)OH$, entsteht beim Schmelzen von α-Aethylbenzolsulfonsäure mit Kali [7]). Es riecht dem gewöhnlichen Phenol täuschend ähnlich, siedet bei 214° bis 215° und krystallisirt in Nadeln

1) Ann. Chem. Pharm. **131**, 310; Fittig und König, ibid. **144**, 277.
2) Bahlson, Bull. Soc. chim. **31**, 540.
3) Bahlson, ibid. **32**, 618.
4) Friedel u. Crafts, Compt. rend. **101**, 1218.
5) Friedel u. Bahlson, Bull. Soc. chim. **33**, 615.
6) Weidel u. Ciamician, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 70.
7) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 211; Fittig und Kiesow, ibid. **156**, 251.

oder durchsichtigen Prismen, welche bei 47° bis 48° schmelzen, leicht in Weingeist und auch nicht unbeträchtlich in Wasser löslich sind; die Lösung wird von Eisenchlorid schmutzig graublau gefärbt. Erhitzt man es mit Phosphorpentoxid, so zerfällt es in Aethylen und Phenol[1]).

β-Aethylphenol ist aus β-Aethylsulfonsäure (Beilstein und Kuhlberg) und aus rohem Nitroäthylbenzol erhalten worden, indem dasselbe reducirt, und das Product in salzsaurer Lösung mit Kaliumnitrit behandelt wurde[2]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 212° siedet, bei —18° nicht erstarrt und mit Eisenchlorid eine schmutzig grünblaue Färbung giebt. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht es in Salicylsäure über.

Nach Auer entsteht dieses Aethylphenol auch, neben anderen Producten, wenn man ein Gemisch von absolutem Alkohol und Phenol mit Zinkchlorid erhitzt[3]). Wie aber Errera fand, erhält man so ein Gemisch von Aethylphenolen, unter welchen die α-Verbindung vorherrscht[4]).

Das Phlorol, welches Hlasiwetz durch Destillation von Phloretinsäure, $C_8H_8(OH)CO_2H$, mit Kalk erhielt[5]), ist, nach Oliveri, identisch mit β-Aethylphenol. Durch Erhitzen mit Methyljodid, Kali und Holzgeist erhielt er den Methyläther, $C_6H_4(C_2H_5)OCH_3$, als stark lichtbrechende, bei 185° siedende Flüssigkeit[6]). Eine Verbindung von derselben Formel fand Ciamician unter den Producten der Destillation des Ammoniakgummis mit Zinkstaub; sie siedet bei etwa 190° bis 192° und liefert ein Phenol, das gegen 220° siedet, beim Schmelzen mit Aetzkali ebenfalls Salicylsäure giebt[7]), und daher wohl unreines β-Aethylphenol ist.

Im ätherischen Oel aus der Wurzel von *Arnica montana* findet sich der Isobuttersäureester eines isomeren Phenols, das bei 224° bis 225° siedet[8]). Dasselbe ist vielleicht Metaäthylphenol, da das Oel auch Methylthymol, $C_6H_4(OCH_3)C_3H_7$, enthält, welches zur Metareihe gehört. β-Aethylphenol ist jedenfalls die Orthoverbindung, und das feste Aethylphenol wäre dann die Paraverbindung.

(469) Chloräthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)Cl$. Wenn man Aethylen in ein erwärmtes Gemisch von Chlorbenzol und Aluminiumchlorid leitet, so werden nach und nach alle Wasserstoffatome des Chlorbenzols durch Aethyl ersetzt; als erstes Product erhält man ein Gemisch der drei Chloräthylbenzole, das vorzugsweise die Metaverbindung enthält und eine angenehm riechende Flüssigkeit ist, welche bei 179° bis 182° siedet. Durch Oxydation mit Chromsäurelösung liefert sie Meta- und Parachlorbenzoësäure, und Kaliumpermanganat bildet ausserdem auch Orthochlorbenzoësäure[9]).

1) Chrustschow, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1166. 2) Suida und Plohn, Monatsh. Chem. **1**, 175. 3) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 669. 4) Ibid. **18**, Ref. 150. 5) Ann. Chem. Pharm. **102**, 166. 6) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1879. 7) Ibid. **12**, 1658. 8) Sigel, Ann. Chem. Pharm. **170**, 354. 9) Istrati, Ann. chim. phys. [6] **6**, 395.

Paradichloräthylbenzol, $C_6H_3(C_2H_5)Cl_2$, erhält man auf dieselbe Weise aus Paradichlorbenzol. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 213·5° siedet [1]).

Bromäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)Br$, entsteht durch Einwirkung von jodhaltigem Brom auf abgekühltes Aethylbenzol [2]). Es ist eine wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 199° siedet und bei der Oxydation in Parabrombenzoësäure übergeht.

Dibromäthylbenzol, $C_6H_3(C_2H_5)Br_2$, erhält man durch weitere Einwirkung von jodhaltigem Brom auf die vorhergehende Verbindung als eine Flüssigkeit, welche sich in fast jedem Verhältniss mit bei 80° bis 90° siedendem Petroleumäther mischt (Friedel und Crafts).

Pentabromäthylbenzol, $C_6Br_5.C_2H_5$, bildet sich, wenn man Dibromäthylbenzol mit Brom und Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid zusammenbringt. Es krystallisirt in schönen, monoklinen Prismen, welche sich bei 20° in elf Theilen Petroleumäther lösen, schmilzt bei 141·5° und destillirt nur unter vermindertem Druck ohne Zersetzung.

Mittelst dieser Verbindung haben Friedel und Crafts die Menge des Aethylbenzols bestimmt, welches sich beim Erhitzen von Toluol mit Aluminiumchlorid bildet. Indem sie den gegen 138° siedenden Theil des Productes mit trockenem Brom, das ein Procent Jod enthielt, zusammenbrachten, wurden die Xylole in Tetrabromxylole verwandelt, welche sich in etwa 200 Theilen Petroleumäther lösen, während Aethylbenzol in das darin ungemein lösliche Dibromäthylbenzol überging, das, nachdem die ersteren möglichst entfernt waren, in Pentabromäthyl übergeführt wurde, dessen Menge ergab, dass in dem bei 138° siedenden Gemische etwa 10 Proc. Aethylbenzol enthalten waren.

Paranitroäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)NO_2$, bildet sich, neben der Orthoverbindung, wenn man Aethylbenzol in Salpetersäure vom specif. Gewichte 1·475 löst; es ist eine gelbe Flüssigkeit, welche bei 245° bis 246° siedet und durch Oxydation in Paranitrobenzoësäure übergeht.

Orthonitroäthylbenzol siedet bei 227° bis 228° und wird von Chromsäurelösung nicht angegriffen [3]).

Aethylbenzolsulfonsäure, $C_6H_4(C_2H_5)SO_3H$, entsteht in zwei Modificationen, wenn man Aethylbenzol in schwach rauchender Schwefelsäure löst. Beide bilden Kaliumsalze, welche gut krystallisiren und sich leicht trennen lassen, da das der α-Säure, welche in vorwiegender Menge entsteht, viel weniger löslich ist, als das der β-Säure [4]).

[1]) Ann. chim. phys. [6] 6, 475. [2]) Fittig u. König, loc. cit.; Thorpe, Zeitschr. Chem. **1871**, 131; Schramm, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 350. [3]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 206. [4]) Chrustschow, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1165.

Paramidoäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)NH_2$, entsteht nicht nur durch Reduction von Paranitroäthylbenzol[1]), sondern auch beim Erhitzen von salzsaurem Aethylanilin auf 300° [2]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 213° bis 214° siedet und ein schwer lösliches Sulfat bildet.

Orthamidoäthylbenzol siedet bei 210° bis 211° (Beilstein und Kuhlberg).

Styrolylverbindungen.

(470) Primärer Styrolylalkohol, $C_6H_4.C_2H_4.OH$. Diese Verbindung, welche auch Phenyläthylalkohol oder Benzylcarbinol genannt wird, erhielt Radziszewski, indem er Phenylacetaldehyd, $C_6H_5.CH_2.CHO$, in verdünntem Weingeist löste, Natriumamalgam zusetzte und die Flüssigkeit durch Schwefelsäure neutral erhielt. Er ist eine schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 212° siedet [3]).

Primäres Styrolylchlorid, $C_6H_5.C_2H_4Cl$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Aethylbenzol und ist eine Flüssigkeit, welche bei 200° bis 204° siedet, aber dabei zum grossen Theil in Salzsäure und Styrolen, $C_6H_5.C_2H_3$, zerfällt, was darauf hindeutet, dass sich zugleich das secundäre Chlorid gebildet hat, wie dieses auch bei den Paraffinen der Fall ist. Erhitzt man es mit Kaliumcyanid und Weingeist, so bildet sich Phenylpropionitril, $C_6H_4.C_2H_4.CN$ [4]).

Styrolylacetat, $C_6H_5.C_2H_4.O.C_2H_3O$, entsteht durch Erhitzen des Alkohols mit Acetanhydrid auf 150°. Es ist eine sehr angenehm riechende, bei 224° siedende Flüssigkeit.

Styrolylamin, $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$. Diese Base, welche auch Phenyläthylamin genannt wird, wurde zuerst von Fileti durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Kirschlorbeeröl erhalten, welches der Hauptmenge nach aus Phenyloxacetonitril, $C_6H_5.CH(OH)CN$, besteht. In derselben Weise stellte er es aus dessen Glykosid, dem Amygdalin dar [5]), während Bernthsen [6]) und Spica [7]) es aus Phenylacetonitril erhielten, welches, wie Ladenburg fand, auch leicht in das Amin übergeht, wenn man Natrium zu seiner alkoholischen Lösung setzt [8]).

Es entsteht ferner bei der trockenen Destillation von Phenylalanin, $C_6H_5.C_2H_3(NH_2)CO_2H$ [9]), und ist eine unangenehm, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche bei 193° siedet, leicht in Weingeist,

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 206. [2]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 526. [3]) Ibid. 9, 372. [4]) Fittig u. Kiesow, Ann. Chem. Pharm. 156, 245. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 296. [6]) Ann. Chem. Pharm. 184, 304. [7]) Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 204; Gaz. chim. ital. 9, 555. [8]) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 782. [9]) Erlenmeyer und Lipp, Ann. Chem. Pharm. 219, 202.

weniger in Wasser löslich ist, stark alkalisch reagirt und sich an der Luft rasch in das krystallinische Carbonat verwandelt, welches Bernthsen für die freie Base hielt. Sein Hydrochlorat zerfällt beim Erhitzen in Salmiak, Styrolen und Distyrolylamin [1]).

Distyrolylamin, $(C_6H_5.C_2H_4)_2NH$, entsteht auch, neben der primären und tertiären Base, bei Einwirkung von Salzsäure und Zink auf Phenylacetonitril (Spica):

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2 + C_6H_5.CH_2.CN + 4H = (C_6H_5.CH_2.CH_2)_2NH + NH_3.$$

Es ist eine Flüssigkeit, welche über 360°, und unter dem Druck von 603 mm bei 335° bis 337° siedet, in Wasser wenig löslich ist, ihm aber eine alkalische Reaction mittheilt. Mit Säuren bildet es leicht Salze; es scheint aber nicht Kohlendioxid aus der Luft anzuziehen.

Tristyrolylamin, $(C_6H_5.C_2H_4)_3N$, ist eine ölige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, deren alkoholische Lösung alkalisch reagirt.

Paraoxystyrolylamin, $C_6H_4(OH)C_2H_4.NH_2$. Diese Verbindung, welche auch Aethyloxyphenylamin genannt wird, bildet sich beim Erhitzen von Tyrosin, $C_6H_4(OH)CH_2.CH(NH_2)CO_2H$, auf 270° als krystallinisches Sublimat, welches schwer in Wasser löslich ist [2]). Es reagirt stark alkalisch und liefert, mit Kali geschmolzen, Ammoniak und Paraoxybenzoësäure [3]).

(471) Secundärer Styrolylalkohol oder Methylphenylcarbinol, $C_6H_5.CH(OH)CH_3$, wurde zuerst von Emmerling und Engler durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Methylphenylketon in verdünntem Weingeist erhalten [4]) und Radziszewski stellte es dann aus dem unten erwähnten Acetat dar [5]). Es ist eine stark lichtbrechende, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 202° bis 203° siedet.

Secundärer Styrolyläthyläther, $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_3$, erhielt Thorpe durch Erhitzen des Bromids mit alkoholischem Ammoniak als angenehm riechende, bei 185° bis 187° siedende Flüssigkeit [6]).

Secundäres Styrolylchlorid, $C_6H_5.CHCl.CH_3$, bildet sich durch Einleiten von Salzsäure in den Alkohol [7]) sowie, neben Essigsäure, wenn man ihn mit Acetylchlorid behandelt (Radziszewski) und ist eine Flüssigkeit, die unter Zersetzung gegen 194° siedet.

Secundäres Styrolylbromid, $C_6H_5.CHBr.CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf siedendes Aethylbenzol [8]), welches demnach

1) Fileti u. Piccini, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1308, 1700. 2) Schmitt u. Nasse, Ann. Chem. Pharm. 133, 214. 3) Barth, ibid. 152, 101. 4) Ber. deutsch. chem. Ges, 6, 1005. 5) Ibid. 7, 140. 6) Zeitschr. Chem. 1871, 131. 7) Engler u. Bethge, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1127. 8) Berthelot, Bull. Soc. chim. 10, 343.

von Chlor und Brom gerade so angegriffen wird, wie die Paraffine (Bd. III, §. 50). Man erhält es auch durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf den Alkohol. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche beim Sieden zum grossen Theil in Bromwasserstoff und Styrolen zerfällt, aber unter einem Drucke von 500 mm ohne Zersetzung bei 148° bis 152° destillirt (Thorpe).

Secundäres Styrolylacetat, $C_6H_5.CH(O.CO.CH_3)CH_3$, erhielt Radziszewski durch Einwirkung von Silberacetat und Eisessig auf das Bromid als angenehm nach Jasmin riechende Flüssigkeit, welche bei 217° bis 220° (Thorpe) unter theilweisem Zerfall in Styrol und Essigsäure siedet.

Secundäres Styrolylamin, $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$, entsteht leicht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Eisessig auf eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazinacetophenon:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}{>}C{=}N{-}NH.C_6H_5 + 4H = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}{>}CH.NH_2 + NH_2.C_6H_5.$$

Um die Basen zu trennen, führt man sie in die Sulfate über und fügt zur angesäuerten Lösung unter guter Abkühlung eine Lösung von Natriumnitrit zu, bis eine Probe nach Uebersättigen mit Alkali an Aether kein Anilin mehr abgiebt, was man durch die Chlorkalkreaction leicht erkennen kann.

Secundäres Styrolylamin ist eine eigenthümlich riechende, ölige Flüssigkeit, welche bei 182° bis 185° siedet und in Wasser ziemlich löslich ist. Die Lösung reagirt stark alkalisch; concentrirte Natronlauge scheidet daraus wieder die Base ab. Ihre Salze krystallisiren sehr gut; an der Luft zieht das Amin Kohlendioxid an unter Bildung eines krystallinischen, bei 96° schmelzenden Körpers, der leicht in sternförmig vereinigten Nadeln sublimirt.

Wie Phenylhydrazinacetophenon verhalten sich auch alle anderen Phenylhydrazinverbindungen der Ketone und Aldehyde (§. 167), welche man daher leicht zu Aminen reduciren kann[1]).

Phenylacetylverbindungen.

(472) Phenylacetaldehyd, $C_6H_5.CH_2.CHO$, erhielt Cannizzaro durch Erhitzen eines Gemisches von Calciumformiat und Calciumphenylacetat[2]). Wie Erlenmeyer fand, bildet er sich auch, wenn man Phenylmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° erhitzt:

$$C_6H_5.CH_2.CH(OH)CO_2H = C_6H_5.CH_2.CHO + CH_2O_2.$$

[1]) Tafel, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1924. [2]) Ann. Chem. Pharm. **119**, 253; **124**, 252; Radziszewski, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 372.

Diese Reaction entspricht genau der Zersetzung von gewöhnlicher Milchsäure in Acetaldehyd und Ameisensäure [1]).

Leichter gewinnt man ihn durch Kochen von Phenylbrommilchsäure mit Sodalösung oder, wenn man eine Lösung von einem Molecül Phenylchlormilchsäure, $C_6H_5.CH(OH)CHCl.CO_2H$, und zwei Molecülen Aetznatron mit verdünnter Schwefelsäure destillirt [2]). Hierbei entsteht zunächst β-Phenyloxyacrylsäure, $C_6H_5C(OH)=CH.CO_2H$ [3]), weshalb man den Aldehyd auch erhält, wenn man deren Natriumsalz (Erlenmeyer und Lipp) oder das der α-Säure, $C_6H_5CH=C(OH)CO_2H$ (Plöchl), mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Bei allen diesen Reactionen entsteht stets auch Phenylglycerinsäure, $C_6H_5.CH(OH)CH(OH)CO_2H$, da sich die Phenylacrylsäuren mit Wasser verbinden. Indem sich dann Kohlendioxid abspaltet, bildet sich Styrolenalkohol, der leicht in Phenylacetaldehyd übergeht.

Etard erhielt ihn aus Aethylbenzol, welches sich, analog anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, mit Chromylchlorid zu Phenyläthidendichlorchromsäure verbindet, die durch Wasser unter Bildung des Aldehyds zersetzt wird (§. 211) [4]):

$$C_6H_5.CH_2.CH(OCrCl_2.OH)_2 + H_2O = C_6H_5.CH_2.CHO + 4HCl + 2CrO_2.$$

Phenylacetaldehyd ist eine Flüssigkeit, welche eigenthümlich durchdringend riecht, bei 203° bis 207° siedet, wobei aber, unter Wasserabspaltung, ein Theil verharzt. Mit saurem Natriumsulfit bildet er eine Verbindung, welche in glänzenden Blättchen krystallisirt. Von Salpetersäure wird er zu Benzoësäure oxydirt.

Paranitrophenylacetaldehyd, $C_6H_4(NO_2)CH_2.CHO$, bildet sich beim Kochen von Baryum-β-paranitrophenylchlorlactat mit Wasser:

$$[C_6H_4(NO_2)CHCl.CH(OH)CO_2]_2Ba =$$
$$2C_6H_4(NO_2)CH_2.CHO + 2CO_2 + BaCl_2.$$

Er krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig verwachsenen Nadeln, welche bei 85° bis 86° schmelzen [5]).

(473) Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$. Durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Kaliumcyanid und Kochen des so gebildeten Nitrils mit Kalilauge erhielt Cannizzaro 1856 eine Säure, welche er identisch hielt mit der Toluylsäure, die Noad durch Oxydation von Cymol gewonnen hatte [6]) (§. 418). Eine Säure von derselben Zusammensetzung fanden Strecker und Möller unter den Zersetzungsproducten, welche beim Kochen von Vulpinsäure mit Barytwasser entstanden. Sie zeigten, dass sie verschieden von Noad's Säure, aber identisch mit Canniz-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 303. [2]) Erlenmeyer und Lipp, Ann. Chem. Pharm. **219**, 179; Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 308. [3]) Plöchl, ibid. **16**, 2815. [4]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 248. [5]) Lipp, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2647. [6]) Ann. Chem. Pharm. **96**, 246.

zaro's Verbindung ist und nannten sie Alphatoluylsäure. Wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit Benzoësäure nahmen sie an, dass sie, und nicht Noad's Toluylsäure, das wahre Homologe der Benzoësäure sei [1]), während Cannizzaro gerade zur entgegengesetzten Meinung gelangte. Derselbe stellte die Aldehyde der zwei isomeren Säuren dar und fand, dass der Tolualdehyd sich an der Luft ebenso rasch in Toluylsäure verwandelt, wie Bittermandelöl in Benzoësäure, und dass alkoholisches Kali es in Toluylsäure und den entsprechenden Alkohol überführt. Durch Oxydation des Alphatolualdehyds dagegen erhielt er eine Säure mit sieben Atomen Kohlenstoff, welche ein Gemenge von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure zu sein schien. Da ausserdem Strecker und Möller gefunden hatten, dass die Alphatoluolylsäure bei der Oxydation in Benzaldehyd übergeht, kam er zur Ansicht, Noad's Toluylsäure sei das wahre Homologe der Benzoësäure, die Alphatoluylsäure aber noch nicht aus der Benzoëreihe herausgetreten [2]).

Die Ursache der Isomerie der beiden Säuren wurde bald darauf von Kekulé in einfacher Weise erklärt. Er sagt: „Die Toluylsäure steht zum Toluol in derselben Beziehung wie die Benzoësäure zum Benzol; sie enthält also zwei Seitenketten: CH_3 und CO_2H. Die Alphatoluylsäure dagegen enthält eine verlängerte Seitenkette; die Gruppe CO_2H hat sich an den Kohlenstoff der Seitenkette CH_3 angelagert:

$(C_6H_4.CH_3)CO_2H$	$(C_6H_5)CH_2.CO_2H$
Toluylsäure	Alphatoluylsäure

Man könnte die Toluylsäure als Methylphenylameisensäure, die Alphatoluylsäure dagegen als Phenylessigsäure bezeichnen [3])."

Letztere Säure wurde dann von Crum Brown durch Erhitzen von Mandelsäure oder Phenyloxyessigsäure, $C_6H_5.CH(OH)CO_2H$, mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten [4]). Kraut gewann sie durch Schmelzen von Atropasäure, $CH_2{=}C(C_6H_5)CO_2H$, mit Aetzkali [5]), und Zincke stellte sie synthetisch durch Erhitzen von Brombenzol mit Aethylchloracetat und Kupferpulver auf 180° bis 200° dar [6]). E. und H. Salkowski fanden sie unter den Producten der Pankreasfäulniss von Eiweiss und Wolle [7]).

Um sie darzustellen, löst man 60 g reines Kaliumcyanid in 55 g Wasser, das in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben enthalten ist und lässt zu der erwärmten Lösung durch die Kühlröhre allmälig ein Gemisch von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol zufliessen, erwärmt dann drei Stunden auf dem Sandbade, giesst die obere Schicht ab und destillirt. Das, was bis zu 236° übergeht, wird vorsichtig in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, der 45 g Aetzkali und 25 g Wasser enthält, gegossen und die Mischung fünf bis sechs Stunden erwärmt, bis

1) Ann. Chem. Pharm. **113**, 64. 2) Ibid. **124**, 252. 3) Ibid. **137**, 150. 4) Zeitschr. Chem. 1865, 443. 5) Ann. Chem. Pharm. **148**, 242. 6) Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 737. 7) Ibid. **12**, 648.

kein Ammoniak mehr entweicht, worauf man den Weingeist abdestillirt, zum Rückstand so viel Wasser setzt, dass alles Salz sich löst, worauf man filtrirt und die Phenylessigsäure mit Salzsäure fällt [1]).

Noch einfacher setzt man das rohe Nitril zu der dreifachen Menge eines Gemisches von drei Raumtheilen Schwefelsäure und zwei Wasser und erwärmt in einem Kolben, der mit einem weiten, zweimal rechtwinkelig gebogenen Abzugsrohr versehen ist, dessen Ende in ein Gefäss mit Wasser mündet, aber nicht darin eintaucht. Man erhitzt, bis sich Dampfbläschen entwickeln, worauf man die Flamme entfernt. Sehr bald tritt eine stürmische Reaction ein, wobei sich etwas Nitril verflüchtigt und sich im vorgelegten Wasser condensirt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Phenylessigsäure mit Wasser gewaschen, und die in das Waschwasser übergegangene demselben mit Aether entzogen [2]).

Man erhält sie auch leicht aus Benzaldehyd, das man mit etwas mehr als einem Molecül mit Wasser angefeuchtetem, reinem Kaliumcyanid versetzt und dann tropfenweise unter Umschütteln rauchende Salzsäure zusetzt, wodurch Phenyloxyacetonitril, $C_6H_5.CH(OH)CN$, gebildet wird, das beim Erhitzen mit höchst concentrirter Salzsäure auf 130^0 bis 140^0 in Phenylchloressigsäure, $C_6H_5.CHCl.CO_2H$, übergeht, welche durch Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak in der Kälte sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung in Phenylessigsäuse verwandelt [3]).

Phenylessigsäure ist reichlich in Weingeist und Aether löslich; in kaltem Wasser löst sie sich nur wenig, in heissem leichter und scheidet sich beim Erkalten zunächst in öligen Tropfen aus, bis die Temperatur unter ihren Schmelzpunkt gefallen ist, worauf sie in spitzen, rhombischen, dünnen, irisirenden Blättern krystallisirt, welche der Benzoësäure gleichen. Sie schmilzt bei $76{\cdot}5^0$, sublimirt schon unter 100^0 und siedet bei $265{\cdot}5^0$; ihr Dampf reizt stark zum Husten.

Bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure liefert sie Ameisensäure, Benzaldehyd und Benzoësäure.

(474) Phenylacetate. Die der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich.

Calciumphenylacetat, $(C_6H_5.CH_2.CO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in Nadeln.

Silberphenylacetat, $C_6H_5.CH_2.CO_2Ag$, ist ein aus feinen Blättchen bestehender Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Das Kupfersalz ist ein grüner, amorpher Niederschlag.

Methylphenylacetat, $C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_3$, wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Lösung der Säure in Methyl-

[1]) Mann, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 1645. [2]) Städel, ibid. 19, 1949. [3]) Spiegel, ibid. 14, 239.

alkohol erhalten und ist eine schwach, aber fein riechende Flüssigkeit, welche bei 220⁰ siedet.

Aethylphenylacetat, $C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5$, wurde in ähnlicher Weise[1]), sowie durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Kaliumsalz[2]) dargestellt. Es siedet bei 226⁰, riecht sehr angenehm und bildet sich auch leicht, wenn man Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Phenylacetonitril unter Erwärmen einleitet[3]).

	Siedepunkt
Propylphenylacetat, $C_6H_5.CH_2.CO_2.C_3H_7$	238⁰
Isobutylphenylacetat, $C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.	247⁰
Benzylphenylacetat[4]), $C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5$. . .	318⁰

Phenylacetylchlorid, $C_6H_5.CH_2.COCl$, erhielten Strecker und Möller durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure, und Popow gewann es aus dem Calciumsalz und Phosphoroxychlorid[5]). Es ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, welche sich leicht, namentlich bei der Destillation, zersetzt[6]) und daher noch nicht rein erhalten wurde.

Phenylacetamid, $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$, wurde von Strecker und Möller durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid erhalten. Es bildet sich auch, wenn man den Aethylester mit Ammoniak auf 140⁰ bis 150⁰ erhitzt[7]), sowie beim Erhitzen des Nitrils mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumhydrosulfid[8]). Es krystallisirt in atlasglänzenden Blättchen oder dünnen Tafeln, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich sind und bei 154⁰ bis 155⁰ schmelzen.

Phenylacetursäure, $C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$, fanden E. und H. Salkowski in dem Harne von Hunden, denen sie täglich 1·5 bis 2 g Phenylessigsäure, zum grössten Theil an Natron gebunden, mit dem Futter gaben[9]). E. Salkowski entdeckte dann, dass sie ein normaler Bestandtheil des Pferdeharns ist[10]), und Hotter erhielt sie durch Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf eine alkalische Lösung von Amidoessigsäure[11]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen auf einander liegenden Blättern oder in derben, zugespitzten Prismen, welche bei 143⁰ schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Phenylessigsäure und Amidoessigsäure.

(475) Phenylacetonitril, $C_6H_5.CH_2.CN$, erhielt, wie schon erwähnt, Cannizzaro, welcher es Cyanbenzyl nannte, durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzylchlorid mit Kaliumcyanid, unter-

[1]) Radziszewski, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 207. [2]) Hodgkinson, Journ. chem. Soc. 1880, **1**, 480. [3]) Hauff, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 592. [4]) Journ. chem. Soc. 1880, **1**, 480; Slawik, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1051. [5]) Ibid. **5**, 550. [6]) Hofmann, ibid. **13**, 1234. [7]) Ibid. **8**, 692; Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 294, 316. [8]) Weddige, Journ. prakt. Chem. [2] **7**, 99. [9]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 653. [10]) Ibid. **17**, 3010. [11]) Ibid. **20**, 81.

suchte es aber nicht weiter, sondern führte es sofort in Phenylessigsäure über. Rein wurde es durch dieselbe Reaction von Radziszewski erhalten [1]). Als Nebenproducte bei seiner Darstellung hat man Tribenzylamin [2]) und Phenylacetamid [3]) beobachtet. Barbaglia zeigte, dass es sich auch bei der Destillation von Kaliumbenzylsulfonat mit Kaliumcyanid bildet [4]).

Sehr merkwürdig ist das Vorkommen dieses Nitrils in der Natur; Hofmann fand, dass es den Hauptbestandtheil des ätherischen Oels der Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) und der Gartenkresse (*Lepidium sativum*) bildet [5]).

Um es darzustellen, benutzt man das Verfahren von Mann, welches bei Phenylessigsäure beschrieben wurde, und reinigt das von Weingeist befreite Product durch Destillation mit Dampf, worauf man es trocknet und rectificirt. Es ist eine wasserhelle, schwach, aber eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 232° siedet.

Phenylbromacetimidobromid, C_8H_7BrN, entsteht, neben Phenylbromacetonitril, beim Erhitzen von Phenylacetonitril mit Brom. Aus dem öligen Product, welches sehr unangenehm riecht, beissend schmeckt und dessen Dampf die Augen heftig schmerzt, scheidet es sich beim Stehen, oder schneller auf Zusatz von viel Aether, in Krystallen aus. Es bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.CN + Br_2 = C_6H_5.CHBr.CN + HBr =$$

$$C_6H_5.CHBr.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown Br\end{matrix}.$$

In fast allen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich, am leichtesten noch in kochendem Eisessig. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° geht es in Phenyloxyessigsäure, $C_6H_5.CH(OH)CO_2H$, über [6]).

Kyanbenzin, $C_{24}H_{21}N_3$, bildet sich in kleiner Menge, neben anderen Producten, bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril und krystallisirt aus heissem Weingeist in zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 170° bis 171° schmelzen.

Benzacin, $C_{32}H_{27}N_2O$, entsteht neben der vorhergehenden Verbindung; es ist leichter in Weingeist löslich und krystallisirt in Rhomboëdern oder hexagonalen Tafeln, die bei 150° schmelzen (Frankland und Tompkins).

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 198. [2]) Frankland und Tompkins, Journ. chem. Soc. 1880, 1, 566. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 741. [4]) Ibid. 5, 270. [5]) Ibid. 7, 518 u. 1293. [6]) Reimer, ibid. 14, 1797.

Halogensubstitutionsproducte der Phenylessigsäure.

(476) Dieselben zerfallen in zwei Gruppen, da Substitution im Kern und in der Seitenkette stattfinden kann. Im ersteren Falle entstehen vorzugsweise Paraverbindungen, neben Orthoverbindungen, während die Benzoësäure bekanntlich wesentlich Metasubstitutionsproducte liefert.

Parachlorphenylessigsäure, $C_6H_4Cl.CH_2.CO_2H$. Durch Erhitzen von Parachlorbenzylchlorid oder Bromid mit Weingeist und Kaliumcyanid erhält man das ölige Nitril dieser Säure [1]), welche auch entsteht, wenn man Phenylessigsäure im Sonnenlicht mit Chlor behandelt [2]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche bei 104⁰ schmelzen (Jackson und Field).

Parabromphenylessigsäure, $C_6H_4Br.CH_2.CO_2H$, entsteht, neben der Orthosäure, beim Bromiren der Phenylessigsäure [3]) und beim Erhitzen ihres Nitrils mit Salzsäure auf 100⁰ [4]). Am besten gewinnt man sie, indem man Brom in kleinen Mengen zu einem Gemisch von Phenylessigsäure, Quecksilberoxid und Wasser setzt und gut abkühlt. Man fällt dann das gelöste Quecksilber durch Natronlauge, scheidet aus dem Filtrat die gebromten Säuren durch Salzsäure ab und trennt sie mittelst der Baryumsalze, indem das der Parasäure am wenigsten löslich ist [5]).

Parabromphenylessigsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln, welche bei 114⁰ bis 115⁰ schmelzen.

Parabromphenylacetonitril, $C_6H_4Br.CH_2.CN$, wurde aus Parabrombenzylbromid und Kaliumcyanid erhalten und krystallisirt in abgestumpften, tetragonalen, dem Blutlaugensalz ähnlichen Pyramiden, oder bildet Zwillingskrystalle, die der architektonischen Form des vierblätterigen Klees gleichen, stark, unangenehm riechen und bei 46⁰ schmelzen.

Orthobromphenylessigsäure krystallisirt aus heissem Wasser in flachen, glänzenden Nadeln und beim langsamen Verdunsten aus eisessigsaurer Lösung in schön ausgebildeten monoklinen Prismen, welche bei 103⁰ bis 104⁰ schmelzen. Ihr Nitril ist eine ölige, in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit [6]).

Parajodphenylbenzoësäure, $C_6H_4J.CH_2.CO_2H$. Das Nitril derselben, welches aus Parajodbenzylbromid erhalten wurde, krystallisirt

[1]) Neuhof, Ann. Chem. Pharm. 147, 347; Jackson u. Field, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 905. [2]) Radziszewski, ibid. 2, 207. [3]) Radziszewski. [4]) Jackson und Lowery, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1209. [5]) Bedson, Journ. chem. Soc. 1880, 1, 94. [6]) Jackson u. White, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1219.

in perlmutterglänzenden Tafeln, welche eigenthümlich riechen und bei 50·5⁰ schmelzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100⁰ liefert es die Säure, welche aus heissem Wasser in spitzen Tafeln krystallisirt, die angenehm riechen und bei 135⁰ schmelzen [1]).

Nitrophenylessigsäuren.

(477) Wie Radziszewski fand, bildet sich beim Nitriren der Phenylessigsäure die Paraverbindung, neben einer kleineren Menge der Orthonitrosäure [2]). Er erhielt aber nicht die reinen Verbindungen, da, wie Maxwell beobachtete, dieselben, gerade wie die Nitrobenzoësäuren, zusammen krystallisiren und Gemenge mit constantem Schmelzpunkt bilden. Es gelang Letzterem aber, den Methylester der Paraverbindung und daraus die Säure rein zu gewinnen [3]). Radziszewski fand ferner, dass das Baryumsalz der Parasäure schwerer löslich ist, als das der Orthosäure ist. Auch so gelingt keine vollständige Trennung; doch man kann die aus den möglichst gereinigten Salzen abgeschiedenen Säuren durch Umkrystallisiren rein erhalten [4]).

Paranitrophenylessigsäure, $C_6H_4(NO_2)CH_2.CO_2H$. Um dieselbe darzustellen, trägt man zwei Theile Phenylessigsäure in 20 Theile rauchende Salpetersäure ein, giesst die Lösung in die vierfache Menge Wasser und lässt auf dem Wasserbade langsam verdunsten. Beim Erkalten krystallisirt unreine, bei 114⁰ schmelzende Paranitrophenylessigsäure aus, welche man in drei Raumtheilen Methylalkohol löst und die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff sättigt. Nach einigen Stunden erhitzt man, um Methylalkohol und Salzsäure zu verjagen, schüttelt mit Sodalösung und zieht das Methylparanitrophenylacetat mit Aether aus, welches, nach dem Verdunsten des Aethers, sich aus dem öligen Rückstande in Krystallen ausscheidet, die man durch Umkrystallisiren aus Ligroïn reinigt. Die reine Verbindung wird in kochendem Wasser tropfenweise mit Natronlauge versetzt, und aus der Lösung die Paranitrophenylessigsäure durch Salzsäure abgeschieden (Maxwell). Bedson erhielt die reine Säure, indem er die aus dem schwerer löslichen Baryumsalz abgeschiedene Säure wiederholt aus heissem, verdünntem Weingeist umkrystallisirte. Nach Gabriel erhält man sie am besten, wenn man ihr Nitril mit einem Ueberschuss von Salzsäure mehrere Stunden auf 100⁰ erhitzt [5]).

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, gelblichen, spröden Nadeln, welche bei 151⁰ bis 152⁰ schmelzen. Chromsäurelösung oxydirt sie zu Paranitrobenzoësäure.

[1]) Jackson und Mabery, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 55. [2]) Ibid. 2, 209; 3, 648. [3]) Ibid. 12, 1764. [4]) Bedson, Journ. chem. Soc. 1880, 1, 90. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2341.

Baryumparanitrophenylacetat, $[C_6H_4(NO_2)CH_2.CO_2]_2Ba + 7H_2O$, krystallisirt beim langsamen Erkalten der Lösung in durchsichtigen, hellgelben, sechsseitigen Tafeln, welche an der Luft trübe werden und verwittern.

Methylparanitrophenylacetat, $C_6H_4(NO_2)CH_2.CO_2.CH_3$, krystallisirt aus Weingeist in gelblichen Tafeln und aus Ligroïn in zwei bis drei Zoll langen, glänzenden Nadeln, welche bei 54° schmelzen.

Aethylparanitrophenylacetat, $C_6H_4(NO_2)CH_2.CO_2.C_2H_5$, erhielt Maxwell ähnlich wie den Methylester, und Radziszewski gewann ihn durch Nitriren von Aethylphenylacetat. Es krystallisirt aus Ligroïn in breiten, dünnen Tafeln, welche bei 65·5° bis 66° schmelzen.

Beide Ester werden in alkoholischer Lösung von Aetzkali schön violett gefärbt.

Paranitrophenylacetonitril, $C_6H_4(NO_2)CH_2.CN$, erhält man, wenn man einen Theil Phenylacetonitril in neun Theile rauchender Salpetersäure einträgt und die Lösung mit Wasser fällt; es krystallisirt aus kochendem Alkohol in farblosen, derben Nadeln, welche bei 116° schmelzen (Gabriel). Zugleich bilden sich kleine Mengen der Ortho- und Metaverbindung (Salkowski).

Orthonitrophenylessigsäure. Wenn man das Gemisch der Nitrosäuren aus Weingeist umkrystallisirt, und die Mutterlaugen concentrirt, oder das leichter lösliche Baryumsalz mit Salzsäure zersetzt, so erhält man eine Säure, welche in büschelförmigen Nadeln krystallisirt und bei 112° bis 117° schmilzt. Löst man sie aber in Holzgeist oder Weingeist und lässt die Lösung verdunsten, so scheidet sich die Orthoverbindung in grossen Krystallen aus, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Sie bildet Nadeln oder monokline Tafeln, die bei 141° schmelzen (Salkowski) und durch Kaliumpermanganat zu Orthonitrobenzoësäure oxydirt werden.

Baryumorthonitrophenylacetat, $[C_6H_4(NO_2)CH_2.CO_2]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in weissen, glänzenden Schuppen.

Orthonitrophenylacetonitril scheidet sich aus Eisessig in grossen, schön ausgebildeten, rhombischen Prismen ab, welche bei 84° schmelzen und beim Erhitzen mit Salzsäure leicht in die Säure übergehen (Salkowski). Man erhält das Nitril auch beim Erhitzen von Kaliumcyanid mit einer weingeistigen Lösung von Orthnitrobenzylchlorid. Nebenbei bildet sich aber eine grössere Menge von Dinitrocyandibenzyl, $C_6H_4(NO_2)CH(CN)CH_2.C_6H_4NO_2$, welches auch beim Erhitzen von Orthonitrobenzylchlorid mit Orthonitrophenylacetonitril entsteht und in kurzen, dicken Prismen krystallisirt, die bei 110·5° schmelzen [1]).

[1]) Bamberger, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2635.

Metanitrophenylessigsäure erhielten Gabriel und Borgmann aus ihrem Nitril[1]); sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, dünnen Nadeln, welche bei 120⁰ schmelzen (Salkowski).

Metanitrophenylacetonitril bildet grosse, reich ausgebildete, monokline Krystalle und schmilzt bei 61⁰ [2]).

Dinitrophenylessigsäure, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2 . CO_2H$ (4 : 2 : 1), erhielt Radziszewski durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Paranitrophenylessigsäure. Um sie darzustellen, trägt man 50 g Phenylessigsäure in kleinen Antheilen in 300 g rothe, rauchende Salpetersäure ein, fügt dann 500 g Schwefelsäure zu und giesst die Lösung nach zehn Minuten in zehn Raumtheile kalten Wassers [3]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, gelblichen Nadeln, welche bei 160⁰ schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und gewöhnliches Dinitrotoluol zerfallen. Dieselbe Zersetzung erleiden die Alkalisalze in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, und augenblicklich beim Kochen:

$$C_6H_3(NO_2)_2CH_2 . CO_2K + H_2O = C_6H_3(NO_2)_2CH_3 + CO_3KH.$$

Beim weiteren Nitriren der Metanitrophenylessigsäure erhielt Borgmann zwei Dinitrosäuren, von denen die in Benzol lösliche bei 137⁰ und die darin unlösliche bei 152⁰ schmilzt.

Amidophenylessigsäuren.

(478) Paramidophenylessigsäure, $C_6H_4(NH_2)CH_2 . CO_2H$, erhält man durch Reduction der Paranitrophenylessigsäure mit Zinn und Salzsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, schimmernden Blättchen, welche sich an der Luft braun färben und unter Zersetzung bei 199⁰ bis 200⁰ schmelzen (Bedson).

Paramidophenylacetonitril, $C_6H_4(NH_2)CH_2 . CN$, hat man durch Reduction des Paranitrophenylacetonitrils erhalten; es krystallisirt aus heissem Wasser in breiten Blättern, welche bei 43·5⁰ bis 44·5⁰ schmelzen [4]).

Orthonitroparamidophenylessigsäure, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)CH_2 . CO_2H$ (4 : 2 : 1), entsteht durch Reduction der Dinitrosäure mit wässerigem Ammoniumsulfid und krystallisirt aus heissem Wasser in langen, breiten, gelbrothen bis rothbraunen Nadeln, welche bei 184⁰ bis 186⁰ schmelzen. Bei Einwirkung von Amylnitrit und überschüssiger Salzsäure findet folgende Reaction statt:

$$NH_2 . C_6H_3(NO_2)CH_2 . CO_2H + 2NO_2H + HCl =$$
$$ClN{=}NC_6H_3(NO_2)C{=}N . OH + CO_2 + 3H_2O.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2064; Borgmann, Chem. Centralbl. 1855, 456. [2]) Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 504. [3]) Meyer und Gabriel, ibid. **14**, 823. [4]) Czumpelik, ibid. **3**, 474; Gabriel, ibid. **15**, 835.

Die so erhaltene Diazoverbindung bildet lange, glänzende, blassrothe Nadeln und zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol unter Bildung von Orthonitrobenzaldoxim (§. 286).

Der Aethylester, welchen man durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die weingeistige Lösung der Säure erhält, krystallisirt in langen, feinen, gelben Nadeln, welche bei 100° schmelzen. Trägt man ihn in ein erhitztes Gemisch von concentrirter Salzsäure und Aethylnitrit ein, so bildet sich Aethylisonitrosonitrophenylacetat, das aus heissem Wasser in langen, gelblichen Nadeln krystallisirt, welche bei 163° schmelzen und beim Erhitzen mit Salzsäure sich unter Bildung von Orthonitrobenzoësäure zersetzen [1]):

$$C_6H_4(NO_2)C(NOH)CO_2.C_2H_5 + 2HCl + H_2O = C_6H_4(NO_2)CO_2H + C_2H_5Cl + CO_2 + NH_4Cl.$$

Derselbe Ester entsteht auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylorthonitrobenzoylformiat, $C_6H_4(NO_2)CO.CO_2.C_2H_5$ [2]).

Metanitroparamidophenylessigsäure, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)CH_2.CO_2H$ (4:3:1), erhält man, indem man Paramidophenylacetonitril mit Acetanhydrid erhitzt, und das Product mit concentrirter Salpetersäure behandelt, wodurch Metanitroacetamidophenylacetonitril, $C_6H_3(NO_2)NH(C_2H_3O)CH_2.CN$, entsteht, welches in schwefelgelben, flachen Nadeln oder Blättchen krystallisirt, die bei 112° bis 113° schmelzen und beim Kochen mit concentrirter Salzsäure die Nitroamidosäure liefern, welche aus heissem Wasser in breiten, orangegelben Tafeln oder spitzen Nadeln krystallisirt, und bei 143·5° bis 144·5° schmilzt. Dieselbe liefert ebenfalls eine Diazoverbindung, welche in hellrothen, rechtwinkeligen Tafeln oder spitzen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen mit Weingeist sich in Metanitrobenzaldoxim verwandelt [3]).

Metamidophenylessigsäure, $C_6H_4(NH_2)CH_2.CO_2H$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Täfelchen, welche bei 148° bis 149° schmelzen (Gabriel und Borgmann).

Metamidophenylacetonitril, $C_6H_4(NH_2)CH_2.CN$, ist eine ölige Flüssigkeit, die bei —17° nicht erstarrt (Salkowski).

Orthoamidophenylessigsäure existirt nicht im freien Zustande, da sie, wie andere Orthoverbindungen, unter Abspaltung von Wasser sofort in das Anhydrid übergeht:

$$C_6H_4{<}^{CH_2.CO.OH}_{NH_2} = C_6H_4{<}^{CH_2}_{NH}{>}CO + H_2O.$$

Oxindol, wie dasselbe genannt wird, wurde zuerst von Baeyer und Knop [4]) durch Reduction von Isatin, $C_8H_5NO_2$, einem Oxydations-

[1]) Gabriel und Meyer, Ber. deutsch chem. Ges. **14**, 823; Meyer, Chem. Centralbl. 1885, 516. [2]) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 571. [3]) Ibid. **15**, 843. [4]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 1.

producte des Indigos, erhalten, welches später beschrieben wird. Baeyer[1]) sowie Bedson[2]) gewannen es dann durch Reduction von Orthonitrophenylessigsäure.

Um es aus Isatin darzustellen, übergiesst man letzteres mit Wasser und setzt fünfprocentiges Natriumamalgam allmälig unter Vermeidung von Erwärmen zu. Die Flüssigkeit färbt sich erst dunkelviolett, dann braun und schliesslich schmutziggelb, indem sich Dioxindol, $C_8H_7NO_2$, bildet, das in alkalischer Lösung nicht weiter reducirt wird. Man setzt nun so viel Wasser zu, dass 100 Theile einem Theil Isatin entsprechen, welche Verdünnung zur Verhütung von Condensationsproducten nöthig ist, säuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure an, stellt das Gefäss in kochendes Wasser und trägt Natriumamalgam ein, wobei die Flüssigkeit sauer gehalten werden muss. Wenn die Flüssigkeit, auch wenn sie alkalisch wird, hellgelb bleibt, neutralisirt man, wenn nöthig, mit Soda und dampft ein, bis sich an der Oberfläche Oeltropfen zeigen. Beim Erkalten scheidet sich Oxindol in langen, gelben, stark lichtbrechenden Nadeln aus, von denen man durch Concentriren der Mutterlauge noch mehr erhält.

Einfacher gewinnt man es aus Orthonitrophenylessigsäure, welche man nicht rein darzustellen braucht. Man reducirt mit Zinn und Salzsäure unter Abkühlung, fällt aus der verdünnten Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff und kocht das Filtrat mit Calciumcarbonat. Aus der Lösung zieht man Oxindol mit Aether aus, während Calciumparamidophenylacetat zurückbleibt.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet das Oxindol lange, farblose Nadeln oder federartige Grüppen, welche bei 120⁰ schmelzen und beim stärkeren Erhitzen kleinerer Mengen ohne Zersetzung destilliren.

Oxindolsilber, C_8H_6AgNO, erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Oxindol und Silbernitrat als flockigen Niederschlag, welcher beim Stehen körnig wird.

Salzsaures Oxindol, C_8H_7NO, HCl, bildet spiessige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Aethyloxindol, $C_8H_6(C_2H_5)NO$, entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Oxindol mit Natriumäthylat und Aethyljodid erhitzt. Es ist eine ölige, schwach riechende Flüssigkeit, welche von Barytwasser oder Salzsäure beim Erhitzen nicht zersetzt wird[3]).

Acetoxindol, $C_8H_6(C_2H_3O)NO$, bildet sich beim Kochen von Oxindol mit Acetanhydrid und krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 126⁰ schmelzen. Löst man es in kalter Natronlauge und säuert mit Schwefelsäure an, so scheidet sich Acetorthoamidophenylessigsäure aus:

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 583. [2]) Journ. chem. Soc. 1880, 1, 93.
[3]) Baeyer u. Comstock, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1704.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\N.CO.CH_3\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO.OH\\NH(CO.CH_3)\end{matrix}\right. .$$

Dieselbe, welche noch nicht ganz rein erhalten wurde, ist eine krystallinische Masse, die beim Erhitzen mit Salzsäure oder Natronlauge wieder in Oxindol übergeht [1]).

Nitrooxindol, $C_8H_6(NO_2)NO$, erhielt Baeyer durch Zusatz von Salpeter zu einer schwefelsauren Lösung von Oxindol. Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln oder Körnern, welche sich bei 175° zersetzen [2]).

Paramidooxindol, $C_8H_6(NH_2)NO$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitrophenylessigsäure:

$$C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}NO_2\\CH_2.CO.OH\end{matrix}\right. + 12H = C_6H_3(NH_2)\left\langle\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CO + 5H_2O.$$

Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glasglänzenden Spiessen, die sich an der Luft dunkel färben. Mit Säuren bildet es Salze, welche gut krystallisiren [3]).

Eine damit isomere Verbindung ist aus Oxindol erhalten worden, welches durch salpetrige Säure in eine Verbindung übergeführt wird, die früher für Nitrosoxindol gehalten wurde, später aber als Isatinoxim erkannt wurde und durch Reduction in das isomere Amidoxindol übergeht, welches bei Isatin beschrieben wird.

Chloroxindolchlorid, $C_8H_5Cl_2N$, bildet sich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxindol:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CO + 2PCl_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHCl\\-N=\end{matrix}\right\rangle CCl + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl.$$

Es krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, welche leicht in Weingeist und Aether löslich und mit Wasserdampf flüchtig sind, eigenthümlich stechend, an Fäces erinnernd riechen und bei 103° bis 104° schmelzen. In Kalilauge löst es sich ohne Veränderung; Natriumamalgam greift es weder in wässeriger noch saurer Lösung an, während es beim Erhitzen mit Zinkstaub in Indol, C_8H_7N, übergeht.

Retindol entsteht, wenn man das Chlorid in mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig einträgt. Auf Zusatz von Wasser fällt es in weissen, amorphen Flocken aus, welche bei der trockenen Destillation unter theilweiser Verkohlung in Indol übergehen [4]).

1) Suida, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1236. 2) Ibid. **12**, 1313. 3) Gabriel und Meyer, ibid. **14**, 832. 4) Baeyer, ibid. **12**, 457.

Oxyphenylessigsäuren, $C_6H_4(OH)CH_2.CO_2H$.

(479) Paraoxyphenylessigsäure wurde von E. und H. Salkowski zuerst in den Fäulnissproducten der Wolle aufgefunden [1]. Baumann wies sie im menschlichen Harn [2] und Brieger in einem jauchigen, pleuritischen Exsudat nach [3]. H. Salkowski stellte sie dann durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Paramidophenylessigsäure dar [4], und er und sein Bruder fanden sie in den Fäulnissproducten des Eiweisses [5]. Man erhält sie auch aus ihrem Nitril durch Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure.

Sie ist ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in prismatischen, sehr spröden Nadeln, welche bei 148° schmelzen und zum Theil ohne Zersetzung sublimiren. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid erst grauviolett gefärbt, welche Farbe bald in schmutziges Graugrün umschlägt. Mit Kalk destillirt liefert sie Parakresol.

Paraoxyphenylacetonitril, $C_6H_4(OH)CH_2.CN$, wurde zuerst von Laubenheimer und Will aus Sinalbin erhalten (§. 399), und H. Salkowski stellte es durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Paramidophenylacetonitril dar [6]. Es krystallisirt in grossen, glänzenden, monosymmetrischen Tafeln, welche bei 69° bis 70° schmelzen, wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich sind und mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben.

Methylparaoxyphenylessigsäure, $C_6H_4(OCH_3)CH_2.CO_2H$, erhielt Cannizzaro, indem er Anisylchlorid (§. 357) mit Kaliumcyanid und Weingeist erwärmte und das so gebildete Nitril mit Aetzkali zersetzte. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 85° bis 86° schmelzen [7].

Methylparaoxyphenylacetonitril, $C_6H_4(OCH_3)CH_2.CN$, bildet sich auch beim Erhitzen von Paraoxyphenylacetonitril mit Aetzkali und Methyljodid. Es ist eine Flüssigkeit, die auch leicht beim Erhitzen mit Salzsäure in die Säure übergeht (Salkowski).

Metaoxyphenylessigsäure ist aus ihrem Nitril und aus Metaamidophenylessigsäure erhalten worden. Sie ist in Wasser so löslich, dass sie sich erst beim Eintrocknen der Lösung ausscheidet. Aus einem heissen Gemisch von Ligroïn und Benzol krystallisirt sie in feinen Nadeln; beim langsamen Abscheiden bilden sich derbere Krystalle. Sie schmilzt bei 129°; Eisenchlorid ertheilt der wässerigen Lösung eine violette Färbung, welche bald verblasst.

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 648. [2] Ibid. **13**, 279. [3] Zeitschr. physikal. Chem. **5**, 367. [4] Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1438. [5] Ibid. **13**, 189. [6] Ibid. **17**, 504. [7] Ann. Chem. Pharm. **117**, 246.

Metaoxyphenylacetonitril ist leicht in heissem Wasser löslich und scheidet sich daraus ölig ab, erstarrt aber in Berührung mit der festen Verbindung, welche man beim langsamen Verdunsten der Lösung in rhombischen, bei 52° bis 53° schmelzenden Tafeln erhält. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid schön violett gefärbt [1]).

Orthoxyphenylessigsäure erhielten Baeyer und Fritsch durch Reduction von Orthoxymandelsäure, $C_6H_4(OH)CH(OH)CO_2H$, mit Jodwasserstoff. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 137° schmelzen, ziemlich leicht in Wasser löslich sind und von Eisenchlorid violett, wie Salicylsäure, gefärbt werden.

Destillirt man sie, so zerfällt sie in Wasser und ihr Lacton, das dem Oxindol entspricht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH_2.CO.OH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}-O-\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O.$$

Es ist leicht in heissem Wasser löslich, krystallisirt aus Aether in grossen, rautenförmigen Tafeln, schmilzt bei 490° und siedet bei 236° bis 238°. Von heissem Wasser wird es allmälig, von Alkalien sofort wieder in die Säure verwandelt [2]).

Dioxyphenylessigsäuren, $C_6H_3(OH)_2CH_2.CO_2H$.

(480) Alphahomoprotocatechusäure, (CH_2:OH:OH = 1:3:4). Wenn man Aceteugenol in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, so bildet sich, neben Acetvanillin und Acetvanillinsäure, auch Acetalphahomovanillinsäure:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH{=}CH_2\\OCH_3\\O.CO.CH_3\end{matrix}\right. + 5O = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\OCH_3\\O.CO.CH_3\end{matrix}\right. + H_2O + CO_2.$$

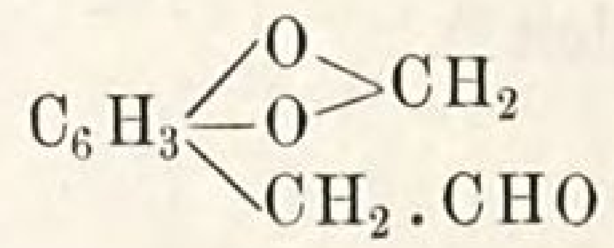
Durch Erhitzen mit Natronlauge geht sie in Alphahomovanillinsäure über, welche beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° bis 180° in Methylchlorid und Alphahomoprotocatechusäure zerfällt. Dieselbe ist in Wasser und Weingeist ungemein löslich, dagegen kaum in kaltem und wenig in heissem Benzol, aus welchem sie in feinen, glänzenden, durchsichtigen Nadeln krystallisirt, welche bei 127° schmelzen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grasgrün; auf allmäligen Zusatz von Sodalösung oder Ammoniak verändert sich die Farbe in Dunkelgrün, Blau und schliesslich Rothviolett. Wie Protocatechusäure, reducirt sie Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Sie ist eine starke Säure und bildet gut charakterisirte Salze. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Protocatechusäure.

1) H. Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 506. 2) Ibid. **17**, 973.

Alphahomovanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OH)CH_2.CO_2H$, ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in sechsseitigen, durchsichtigen Prismen, welche bei 142° bis 143° schmelzen [1]).

Alphahomoveratrumsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CH_2.CO_2H$, entsteht beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Aetzkali und Aethyljodid und krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, das sie im Exsiccator langsam abgeben. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 98° bis 99° [2]).

Paracumarhydrin, $C_9H_8O_3$. Diese mit den Cumarsäuren, $C_6H_4(OH)C_2H_2.CO_2H$, metamere Verbindung entsteht, wenn Paracoteïn, $C_{19}H_{12}O_6$, mit Kalilauge erhitzt wird und krystallisirt in nach Cumarin riechenden Blättchen, welche bei 82° bis 83° schmelzen. Neben ihm bildet sich eine Säure, welche wahrscheinlich die Formel $C_9H_8O_4$ hat und der Piperonylsäure, welche neben Paracoteïn in der Paracotorinde vorkommt, sehr ähnlich ist (§. 389) [3]). Paracumarhydrin scheint demnach mit Piperonal homolog zu sein und hat wohl, da Paracoteïn beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure liefert, folgende Constitution:



Styrolen, Aethenylbenzol oder Phenyläthylen, $C_6H_5.CH{=}CH_2$.

(481) Durch Destillation des flüssigen Storax [4]) mit Wasser erhielt Bonastre ein flüchtiges Oel, welches Simon näher untersuchte und als einen mit Benzol isomeren Kohlenwasserstoff erkannte, den er Styrol

[1]) Tiemann und Nagai, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 201. [2]) Tiemann u. Matsmoto, ibid. **11**, 143; Nagai, ibid. **11**, 658. [3]) Jobst und Hesse, Ann. Chem. Pharm. **199**, 30.

[4]) Der flüssige Storax (*Styrax liquidus*) wird schon frühe von den griechischen und arabischen Aerzten erwähnt, und die Araber verschifften ihn nach Indien und China, wohin noch jetzt die Hauptmenge geht. Sein Ursprung war lange zweifelhaft, und erst in der neueren Zeit ist sicher festgestellt, dass er von *Liquidambar orientalis* abstammt, welcher Baum im südwestlichen Kleinasien Wälder bildet. Um den Balsam zu gewinnen, wird die äussere Rinde entfernt, die innere mit einem besonderen Messer abgeschabt und in einem Kupferkessel mit Seewasser gekocht, wobei der Harzsaft sich ausscheidet und abgeschäumt wird. Durch Auspressen der gekochten Rinde gewinnt man noch mehr (Flückiger und Hanbury, Pharmacographia, *II. Ed.*, p. 271).

Der flüssige Storax enthält Styrolen, Zimmtsäure, Cinnamylcinnamat, $C_6H_5.C_2H_2.CO_2.C_3H_4.C_6H_5$, Phenylpropylcinnamat, $C_6H_5.C_2H_2.CO_2.C_3H_6.C_6H_5$, etwas Aethylcinnamat und eine kleine Menge eines wohlriechenden Körpers, der wahrscheinlich Aethylvanillin ist. Der Hauptbestandtheil ist aber das harzartige Storesin, $C_{36}H_{55}(OH)_3$, und dessen Zimmtsäureester (Miller, Ann. Chem. Pharm. **188**, 184; **189**, 338).

nannte. Als er dann Zimmtsäure mit gelöschtem Kalk destillirte, gewann er einen ebenfalls mit Benzol isomeren, aber jedenfalls vom Styrol verschiedenen Kohlenwasserstoff und gab ihm den Namen Cinnamomin[1]). Derselbe wurde auch auf dieselbe Weise von Herzog erhalten und Cinnamol genannt[2]). Wie aber Mitscherlich fand, kann auf diese Weise keine einheitliche Verbindung erhalten werden, sondern es bildet sich ein Gemisch von isomeren Kohlenwasserstoffen, worunter Benzol enthalten ist[3]). Dagegen fanden Gerhardt und Cahours, dass bei der Destillation von Zimmtsäure mit der vierfachen Menge von Baryt ein constant siedender Kohlenwasserstoff entsteht, dessen Zusammensetzung und Dampfdichte sie bestimmten und ihn Cinnamen (*cinnamène*) nannten[4]). Nach E. Kopp ist dasselbe identisch mit Styrol, da es sich chemisch gleich verhält und beide Kohlenwasserstoffe nicht mehr von einander abweichen, als verschiedene Sorten von Terpentinöl[5]). Blyth und Hofmann bestätigten die Resultate von Mitscherlich und von Gerhardt und Cahours und fanden ferner, dass, wie schon Simon beobachtet hatte, Styrol sich beim Erhitzen in einen festen Körper verwandelt, der dieselbe Zusammensetzung hat und den sie daher Metastyrol nannten. Sie stellten verschiedene Derivate des Styrols dar, welche ebenfalls die Formel C_8H_8 ergaben; aber als sie dasselbe zu gleicher Zeit mit Cinnamen oder Cinnamol, wie sie es nannten, in zugeschmolzenen Röhren etwa eine halbe Stunde auf 200° erhitzten, war es vollständig fest geworden, während das Cinnamol an seiner Leichtbeweglichkeit nichts verloren hatte. Sie sagen darüber:

„Dieser Versuch scheint auf den ersten Anblick die Identität des Styrols und Cinnamols entscheidend zu verneinen. Wenn man jedoch bedenkt, dass das durch Destillation mit Kalk erhaltene Product jedenfalls ausser Cinnamol auch noch andere Verbindungen enthielt, die durch Einwirkung von Baryt dargestellte Substanz wegen ihrer geringen Menge in dieser Beziehung nicht näher untersucht werden konnte, so sieht man, dass die definitive Erledigung dieser Frage nichtsdestoweniger späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss[6])."

Wie nun Hempel fand, erhält man beim Durchleiten von Zimmtsäuredampf durch ein glühendes Rohr, sowie bei der trockenen Destillation ihres Kupfersalzes einen Kohlenwasserstoff, der sich dem Styrol vollständig gleich verhält[7]), und dasselbe bildet sich auch bei der langsamen Destillation von Zimmtsäure, $C_6H_5 . CH{=}CH . CO_2H$ [8]).

Dagegen fand Berthelot, dass Cinnamol optisch inactiv, Styrol aber links drehend ist[9]). Da es aber kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so erschien dieses auffallend, und van't Hoff bewies dann,

1) Ann. Chem. Pharm. 31, 265. 2) Ibid. 53, 323. 3) Ibid. 53, 321. 4) Ann. chim. phys. [3] 1, 96. 5) Compt. rend. 21, 1376. 6) Ann. Chem. Pharm. 53, 289. 7) Ibid. 59, 316. 8) Miller, ibid. 189, 338. 9) Ibid. 141, 378.

dass der aus Storax erhaltene Kohlenwasserstoff wechselnde Mengen einer Beimischung enthält, der er sein Drehungsvermögen verdankt [1]).

Styrol oder Cinnamol ist Phenyläthylen und wird daher am besten Styrolen genannt. Man hat dasselbe, ausser den erwähnten Reactionen, noch in verschiedener anderer Weise gewonnen.

Glénard und Boudault erhielten bei der trockenen Destillation von Drachenblut das Dracyl, welches später als Toluol erkannt wurde (§. 211) und das Draconyl, das nach Hofmann und Blyth identisch mit Metastyrol ist. Wie Bötsch fand, erhält man, wenn Drachenblut mit Zinkstaub destillirt wird, 66 Proc. Styrolen, neben Aethylbenzol, etwas Toluol und kleineren Mengen höher siedender Körper [2]).

Berthelot erhielt es neben Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen, als er Acetylen bis zum Erweichen von Glas erhitzte [3]), sowie beim Durchleiten eines Gemisches von Aethylen und Benzol durch eine rothglühende Röhre [4]) und entdeckte es im Steinkohlentheer [5]).

Thorpe fand, dass es sich auch bildet, wenn man secundäres Styrolylbromid, $C_6H_5.CHBr.CH_3$, destillirt oder mit alkoholischem Kali erhitzt (§. 472).

Früher gewann man es durch Destillation von flüssigem Storax mit Wasser, welchem man, um Zimmtsäure zurückzuhalten, nach dem Vorgang von Simon Soda zusetzte. Jetzt stellt man es auch aus Zimmtsäure dar, welche im Grossen gewonnen wird und unterwirft sie, wie schon oben angegeben wurde, einer langsamen Destillation. Lässt man Zimmtsäure mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure einige Tage stehen, so bildet sich Phenylbrompropionsäure, $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$, die von Sodalösung unter Bildung von Styrolen zersetzt wird. Eine noch bessere Ausbeute erhält man, wenn man die auf ähnliche Weise erhaltene Phenyljodpropionsäure mit Sodalösung kocht [6]).

Styrolen ist eine aromatisch riechende und stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 144·5° siedet und bei 0° das specif. Gewicht 0·925 hat. Bei der Oxydation geht es in Benzoësäure über (Blyth und Hofmann).

Metastyrolen. Diese polymere Modification bildet sich allmälig beim Aufbewahren von reinem Styrolen und rasch beim Erhitzen auf 200°, sowie, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt [7]). Es ist eine glasartige Masse, welche das Licht sehr stark bricht und bei der Destillation wieder in Styrolen übergeht.

Polystyrolen, $(C_8H_8)n$, entsteht, neben anderen Producten, bei der trockenen Destillation von Calciumcinnamat [8]), beim Ueberleiten von Styrolendibromid über glühenden Kalk [9]) und neben Styrolen bei lang-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 5 und 1339; Krakau, ibid. **11**, 1260. [2]) Monatshefte f. Chem. **1**, 609. [3]) Ann. Chem. Pharm. **141**, 181. [4]) Ibid. **142**, 257. [5]) Ibid. Suppl. **3**, 368. [6]) Fittig und Binder, ibid. **195**, 137. [7]) Berthelot, Bull. Soc. chim. **6**, 296. [8]) Engler u. Leist, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 254. [9]) Radziszewski, ibid. **6**, 492.

samer Destillation der Zimmtsäure (Müller). Es krystallisirt aus Aether der Weingeist in Tafeln, welche bei 119⁰ schmelzen.

Distyrolen, $C_{16}H_{16}$, erhielt Erlenmeyer beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure auf 150⁰ bis 240⁰; er fand, dass Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure ebenso wirken, und dass es auch beim Erhitzen von Styrolen mit Salzsäure auf 170⁰ entsteht [1]). Fittig gewann es, neben Distyrolensäure, $C_{17}H_{16}O_2$, als er Zimmtsäure mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen oder anderthalbfachen Raumtheil Wasser verdünnt war, kochte [2]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 310⁰ bis 312⁰ siedet, bei der Oxydation Benzoësäure liefert und sich mit Brom zu Distyrolenbromid, $C_{16}H_{16}Br_2$, vereinigt, das lockere Nadeln bildet. Erhält man Distyrolen längere Zeit im Kochen, so zerfällt es unter Bildung von Toluol, Styrolen, Isopropylbenzol und anderen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Es ist wahrscheinlich ein Diphenylbutylen von folgender Constitution (Fittig):

$$C_6H_5.CH{=}CH.CH\langle^{CH_3}_{C_6H_5}.$$

Styrolen bildet Substitutionsproducte und als Olefin auch Additionsproducte.

(482) Styrolenalkohol, $C_6H_5.CH(OH)CH_2.OH$. Diese Verbindung, welche auch Phenylglycol genannt wird, erhält man am einfachsten, indem man gleiche Molecüle Styrolenbromid und Kaliumcarbonat, letzteres in vier Theilen Wasser gelöst, während drei bis vier Tagen kocht, dann das zugleich gebildete Monobromstyrolen abdestillirt und aus dem Rückstand das Glycol mit Aether auszieht. Beim Verdunsten desselben bleibt es als Oel zurück, welches allmälig krystallinisch erstarrt. Es ist leicht in Wasser, Weingeist, Aether u. s. w. löslich; am besten krystallisirt man es aus einem heissen Gemisch von Benzol und Ligroïn, wobei es sich beim Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln ausscheidet, welche bei 67⁰ bis 68⁰ schmelzen.

Styrolenalkohol siedet bei 272⁰ bis 274⁰ und geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Phenylacetaldehyd, $C_6H_5.CH_2.CHO$, über, wobei zunächst, namentlich bei Anwendung einer schwächeren Säure, sich Distyrolendioxid bildet, welches eine dicke, ölige Flüssigkeit ist, die unter 50 mm Druck bei 250⁰ siedet und wohl folgende Constitution hat:

$$C_6H_5.CH_2.CH\langle^{O}_{O}\rangle CH.CH_2.C_6H_5.$$

Chromsäure oxydirt den Alkohol zu Benzaldehyd und Benzoësäure; Salpetersäure dagegen verwandelt ihn zunächst in Benzoylmethylalkohol, $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ [3]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **135**, 122. [2]) Ibid. **216**, 187. [3]) Zincke, ibid. **216**, 286.

Styrolenchlorid, $C_6H_5.C_2H_3Cl_2$, entsteht durch directe Vereinigung von Chlor mit Styrolen, ist aber schwer rein zu erhalten, da sich zugleich Substitutionsproducte bilden. Es ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation zersetzt und kaum löslich in Wasser ist, ihm aber einen höchst eigenthümlichen, penetranten Geruch und Geschmack ertheilt, welcher gleichzeitig an Citronenöl und Wachholderbeerenöl erinnert (Blyth und Hofmann).

Styrolenbromid, $C_6H_5.C_2H_3Br_2$, wurde ebenfalls von Blyth und Hofmann dargestellt und hat denselben eigenthümlichen Geruch und Geschmack, wie das Chlorid. Am besten erhält man es, wenn man Styrolen mit dem gleichen Raumtheil Chloroform [1]) oder dem doppelten Aether [2]) vermischt und unter guter Abkühlung die berechnete Menge Brom zusetzt. Man erhält es auch durch Eintropfen von Brom in heisses Aethylbenzol [3]) und reinigt das Product durch Umkrystallisiren (Zincke). Es krystallisirt aus Weingeist in Blättchen oder breiten Nadeln, welche bei 74° bis 74·5° schmelzen.

Styrolenjodid, $C_6H_5.C_2H_3J_2$, erhielt Berthelot durch Schütteln von Styrolen mit einer Lösung von Jod in Kaliumjodid. Es bildet Krystalle, welche in Aether löslich sind und leicht in Jod und Metastyrolen zerfallen [4]).

Styrolenacetat, $C_6H_5.C_2H_3(C_2H_3O_2)_2$, erhält man durch Erhitzen des Bromids mit Kaliumacetat und Eisessig oder des Alkohols mit Acetanhydrid. Es ist eine ölige, geruchlose Flüssigkeit, welche bei 274° kocht (Zincke).

Styrolenbenzoat, $C_6H_5.C_2H_3.(C_7H_5O_2)_2$, krystallisirt aus heissem Benzol oder Weingeist in glänzenden Nädelchen, welche bei 96° bis 97° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren (Zincke).

Styrolenthiocyanat, $C_6H_5.C_2H_3(SCN)_2$, erhält man durch Kochen des Bromids mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumthiocyanat. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in gelblichweissen Nadeln, welche bei 101° bis 102° schmelzen, mit Wasserdampf sich verflüchtigen, den ihm eigenen scharfen Geruch ertheilen und auf empfindlichen Stellen der Haut heftiges Brennen verursachen. Mit Benzol bildet es eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 62° schmilzt und an der Luft das Benzol abgiebt [5]).

[1]) Glaser, Ann. Chem. Pharm. 154, 154. [2]) Zincke, ibid. 216, 288. [3]) Radziszewski, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 493; Friedel und Balsohn, Bull. Soc. chim. 35, 55. [4]) Ibid. 6, 295; 7, 277. [5]) Nagel, Ann. Chem. Pharm. 216, 323.

Substitutionsproducte des Styrolens.

(483) Man kann in demselben Wasserstoff im Kern sowohl als in der Seitenkette ersetzen. Viele dieser Substitutionsproducte werden aber nicht aus Styrolen erhalten, sondern durch andere Reactionen; von solchen, welche durch Substitution im Kern entstehen, kennt man nur Nitrostyrolene und Methylester der noch unbekannten Hydroxystyrolene. Letztere sollen zunächst beschrieben werden, während die Nitrostyrolene mit den anderen Nitrosubstitutionsproducten abgehandelt werden.

Orthovinylanisol, $(CH_3O)C_6H_4.CH{=}CH_2$, entsteht beim Erhitzen von Methylorthoxylphenylacrylsäure, $(CH_3O)C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H$, oder besser, wenn man letztere mit Jodwasserstoff verbindet und das Product mit einer kalten Lösung von Natriumcarbonat behandelt. Es ist eine Flüssigkeit, welche ähnlich wie der höher siedende Theil der Steinkohlennaphta, aber schwächer und angenehmer riecht, in einer Kältemischung nicht erstarrt, bei etwa 195^0 bis 200^0 siedet, aber dabei zum grössten Theil in eine polymere Modification übergeht, welche man beim einstündigen Erhitzen auf 150^0 als eine durchsichtige, glasige Masse erhält, die beim stärkeren Erhitzen sich wieder in die monomoleculare Verbindung verwandelt.

Paravinylanisol hat Perkin aus Methylparoxyphenylacrylsäure erhalten; es riecht ähnlich wie Fenchel, erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse und siedet bei etwa 204^0 bis 205^0, wobei es ebenfalls zum Theil polymerisirt wird, was beim mehrstündigen Erhitzen auf 150^0 vollständig stattfindet [1]).

Diese Verbindung ist das niedere Homologe des Anethols, welches den Hauptbestandtheil des Anisöls und ähnlicher Oele bildet.

Hesperetol, $(CH_3O)C_6H_3(OH)CH{=}CH_2$, entsteht bei der trockenen Destillation des wasserhaltigen Calciumsalzes der Hesperetinsäure, $(CH_3O)C_6H_3(OH)C_2H_2.CO_2H$, und bildet eine krystallinische Masse, welche bei 57^0 schmilzt und angenehm, zugleich an Guajacol und Styrolen erinnernd, riecht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön carminrother Farbe [2]).

α-Phenylchloräthylen oder Phenylvinylchlorid, $C_6H_5.CH{=}CHCl$, wurde zuerst von Stenhouse im unreinen Zustande durch Destillation von Zimmtsäure mit Chlorkalklösung erhalten [3]). Glaser, welcher es β-Chlorstyrol nannte, gewann es durch Einwirkung von Chlor auf eine verdünnte Lösung von Natriumcinnamat, sowie beim Erhitzen von Phenylchlormilchsäure, $C_6H_5.C_2H_2Cl(OH)CO_2H$, mit

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1877, 2, 608; 1878, 1, 211. [2]) Tiemann u. Will, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 967. [3]) Ann. Chem. Pharm. 55, 3; 57, 79.

Wasser auf 200° bis 220° [1]). Es bildet sich auch durch Einwirkung von Sodalösung auf Phenyldichlorpropionsäure, $C_6H_5.CHCl.CHCl.CO_2H$ [2]), sowie, wenn man Phenylacetaldehyd mit Phosphorpentachlorid behandelt und das so erhaltene α-Phenyläthidenchlorid, $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$, welches eine stechend, etwas nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit ist, mit alkoholischem Kali erhitzt [3]).

α-Phenylchloräthylen ist eine lieblich nach Hyacinthen riechende Flüssigkeit, welche bei 199° siedet.

Erhitzt man es mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, so bildet sich Phenylvinyläthyläther, $C_6H_5.CH{=}CH.O.C_2H_5$, eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 217° siedet und beim Erhitzen mit Wasser in Aethylalkohol und Phenylacetaldehyd zerfällt (Erlenmeyer).

β-Phenylchloräthylen, $C_6H_5.CCl{=}CH_2$. Wenn man Methylphenylketon mit Phosphorpentachlorid behandelt, so bildet sich β-Phenyläthidenchlorid, $C_6H_5.CCl_2.CH_3$, welches bei der Destillation in Salzsäure und β-Phenylchloräthylen zerfällt. Dasselbe ist eine Flüssigkeit, welche bei 190° siedet [4]) und beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° in Phenylacetylen, $C_6H_5.C{\equiv}CH$, verwandelt wird, während die α-Verbindung selbst bei 200° kein Chlor abgiebt, sondern nur zum Theil verharzt (Glaser). Ein ähnliches Verhalten zeigen die zwei Chlorpropylene [5]).

α-Phenylbromäthylen oder Phenylvinylbromid, $C_6H_5.CH{=}CHBr$, entsteht beim Kochen von Phenyldibrompropionsäure, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$, mit Wasser (Glaser), und ist eine ölige Flüssigkeit von feinem Hyacinthengeruch, welche beim starken Abkühlen zu einer blendend weissen Krystallmasse erstarrt, die bei + 7° schmilzt. Es siedet unter schwacher Entwickelung von Bromwasserstoff bei 219° bis 221° und verbindet sich mit Brom zu Bromstyrolendibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr_2$, welches aus Ligroïn in langen Nadeln krystallisirt, die bei 37° bis 38° schmelzen [6]).

β-Phenylbromäthylen, $C_6H_5.CBr{=}CH_2$, entsteht beim Kochen von Styrolenbromid mit weingeistigem Kali. Es ist eine schwere, ölige Flüssigkeit, welche scharf, zu Thränen reizend, riecht und sich, selbst bei der Destillation unter vermindertem Druck, zersetzt (Glaser). Erhitzt man sie mit Wasser auf 180°, so entsteht Methylphenylketon, $C_6H_5.CO.CH_3$, während bei Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid sich ein Gemisch von Phenylpropiolsäure und Phenylpropionsäure, aber keine Zimmtsäure bildet [7]), wie Swarts angab.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **154**, 164. [2]) Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1867. [3]) Forer, ibid. **17**, 982. [4]) Friedel, Bull. Soc. chim. **1**, 7. [5]) Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1609. [6]) Fittig u. Binder, Ann. Chem. Pharm. **195**, 114. [7]) Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 152.

(484) α-Phenylnitroäthylen, $C_6H_5.CH{=}CHNO_2$, wurde von Simon zuerst durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Styrol erhalten und Nitrostyrol genannt; Hofmann und Blyth ermittelten seine Zusammensetzung. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man gleiche Molecüle Nitromethan und Benzaldehyd mit wenig Zinkchlorid auf 160° erhitzt [1]):

$$C_6H_5.CHO + CH_3NO_2 = C_6H_5.CH{=}CHNO_2 + H_2O.$$

Man hat es auch durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Phenylcrotonsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$, erhalten [2]).

Es krystallisirt aus Weingeist in prachtvollen, gelben, rhombischen Prismen, welche bei 58° schmelzen, intensiv zimmtartig riechen und schmecken, auf der Haut, wie Senföl, heftiges Brennen und Blasen erzeugen, mit Wasser leicht flüchtig sind und als Dampf die Augen und die Nase in intensivster Weise angreifen. Im compacten Zustande ist es in Natronlauge kaum löslich; im fein vertheilten löst es sich aber und wird durch Säuren wieder gefällt. Fügt man Natriumnitrit und dann verdünnte Schwefelsäure zur alkalischen Lösung, so tritt die Nitrosäurereaction ein, die wohl von freigewordenem Nitromethan herrührt. Geringe Mengen von Phenylnitroäthylen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe; bei grösseren Mengen ist die Lösung orangeroth. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure auf 100°, so spaltet es sich in Phenylchloressigsäure und Hydroxylamin:

$$C_6H_5.CH{=}CHNO_2 + H_2O + HCl = C_6H_5.CHCl.CH_2.CO_2H + N(OH)H_2.$$

Am Licht verwandeln sich die Krystalle in einen weissen, glanzlosen, polymeren Körper, der aus heissem Alkohol in atlasglänzenden, rhombischen Blättchen oder Nadeln krystallisirt. Derselbe ist verschieden von dem Nitrometastyrol, welches Hofmann und Blyth durch Nitriren von Metastyrol erhielten und als amorphes, in Weingeist unlösliches Pulver beschreiben.

Phenylnitroäthylenchlorid, $C_6H_5.CHCl.CHCl(NO_2)$, bildet sich durch Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von Phenylnitroäthylen in Chloroform. Beim Verdunsten der letzteren bleibt es als dickes Oel zurück, welches durchdringend, in verdünntem Zustande an Reinetten erinnernd, riecht. Beim langen Stehen scheiden sich daraus grosse, glänzende Krystalle ab, welche in Aether und Chloroform äusserst löslich sind und beim Verdunsten wieder als Oel zurückbleiben, welches, erst mit einem Krystallsplitter berührt, erstarrt und dann bei 30° schmilzt.

Kalte Natronlauge verwandelt es in Phenylchlorniträthylen, $C_6H_5.CCl{=}CHNO_2$, welches aus Petroleumäther in glänzenden, goldgelben Blättchen oder Tafeln krystallisirt, die eigenthümlich riechen,

[1]) Priebs, Ann. Chem. Pharm. 225, 319. [2]) H. Erdmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 412.

bei 48° bis 49° schmelzen und im fein vertheilten Zustande sich in Alkalien lösen, woraus hervorgeht, dass sie die Gruppe $CHNO_2$ enthalten (Bd. III, §. 53).

Phenylnitroäthylenbromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr(NO_2)$, erhält man am besten, wenn man die beiden Componenten in Schwefelkohlenstoff gelöst zusammenbringt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in prachtvollen, glasglänzenden, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen aus, welche bei 86° schmelzen und in Alkalien löslich sind.

Natronlauge verwandelt es in Phenylbromnitroäthylen, $C_6H_5.CBr{=}CHNO_2$, das aus Petroleumäther in goldgelben, in der Flüssigkeit prachtvoll irisirenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt, welche bei 67° bis 68° schmelzen und eigenthümlich, entfernt an Heu erinnernd, riechen.

(485) Nitrophenyläthylene oder Nitrostyrolene, $C_6H_4(NO_2)CH{=}CH_2$, entstehen durch Einwirkung von heisser Sodalösung auf die Nitrophenylbrompropionsäuren, $C_6H_4(NO_2)CHBr.CH_2.CO_2H$, oder wenn man die aus letzteren erhaltenen Lactone der Nitrophenylmilchsäuren erhitzt:

$$C_6H_4(NO_2)CH{<}{\overset{CH_2}{\underset{O}{}}}{>}CO = C_6H_4(NO_2)CH{=}CH_2 + CO_2.$$

Orthonitrostyrolen ist ein mit Wasserdampf flüchtiges, eigenthümlich riechendes Oel, welches beim starken Abkühlen zu einer prächtigen, weissen Krystallmasse erstarrt, die bei 12° bis 13·5° schmilzt. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich blau, und mit Brom bildet es ein krystallinisches, bei 52° schmelzendes Dibromid [1]).

Metanitrostyrolen riecht angenehm zimmtartig und schmilzt schon bei — 5°; sein Dibromid bildet schöne, bei 78° bis 79° schmelzende Krystalle [2]).

Paranitrostyrolen krystallisirt aus Ligroïn in gelblichen, stark lichtbrechenden Prismen, welche bei 29° schmelzen, wie Zimmtöl riechen und brennend, bittersüss schmecken. Beim Aufbewahren geht es in eine polymere, in allen Lösungsmitteln unlösliche Modification über. Sein Dibromid schmilzt bei 72° bis 73° [3]).

Paranitrophenylnitroäthylen, $C_6H_4(NO_2)CH{=}CHNO_2$, welches auch ω-4-Dinitrostyrol genannt wird, entsteht leicht durch Abspaltung von Kohlendioxid aus Paradinitrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)CH{=}C(NO_2)CO_2H$ [4]), und bildet sich auch, neben der Orthoverbindung, beim Nitriren von Phenylnitroäthylen (Priebs). Es krystallisirt aus Aceton in gelben Blättchen und aus Weingeist in Nadeln,

1) Einhorn, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2213. 2) Prausnitz, ibid. **17**, 597. 3) Basler, ibid. **17**, 3005. 4) Friedländer und Mähly, ibid. **16**, 848; Ann. Chem. Pharm. **229**, 224.

welche bei 199° schmelzen, beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren und mit Wasserdampf flüchtig sind.

Durch Chromsäurelösung wird es zu Paranitrobenzoësäure oxydirt, und erwärmt man es mit Schwefelsäure, so entweicht Kohlenoxid, während Paranitrobenzaldehyd und schwefelsaures Hydroxylamin zurückbleiben:

$$C_6H_4(NO_2)CH{=}CHNO_2 + H_2O = C_6H_4(NO_2)CHO + N(OH)H_2 + CO.$$

Dieselben verbinden sich zum Theil zu Paranitrobenzaldoxim.

Paranitrophenylnitroäthylenbromid, $C_6H_4(NO_2)CHBr.CHBr(NO_2)$, bildet farblose, glänzende, bei 102° bis 103° schmelzende Blättchen.

Metanitrophenylnitroäthylen oder ω-3-Dinitrostyrol ist ein Zersetzungsproduct der sehr unbeständigen Metadinitrozimmtsäure und krystallisirt aus Weingeist in gelblichen Blättchen, welche bei 122° schmelzen und sich gegen Chromsäure und Schwefelsäure der Paraverbindung ganz analog verhalten. Löst man es in Weingeist, fügt Natronlauge und dann Bromwasser hinzu, so scheidet sich Metanitrophenyläthoxydibromnitroäthan, $C_6H_4(NO_2)CH(OC_2H_5)CBr_2NO_2$, in glänzenden, bei 98° bis 99° schmelzenden Blättchen ab [1]).

Orthonitrophenylnitroäthylen ist in Weingeist leichter löslich als die Paraverbindung und krystallisirt in gelben, krummen Nadeln, welche bei 106° bis 107° schmelzen und mit Wasserdampf flüchtig sind. Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydirt es zu Orthonitrobenzoësäure. Sein Dibromid bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 90° bis 90·5° (Priebs).

Orthonitrophenylchloräthylen oder Orthonitrophenylvinylchlorid, $C_6H_4(NO_2)CH{=}CHCl$, entsteht durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Natriumorthonitrocinnamat:

$$C_6H_4(NO_2)CH{=}CH.CO_2Na + ClOH = C_6H_4(NO_2)CH{=}CHCl + CO_3NaH.$$

Es krystallisirt aus heissem Weingeist in glänzenden, gelblichen Nadeln oder Prismen, welche bei 58° bis 59° schmelzen, angenehm riechen und auf der Haut anhaltendes Brennen erzeugen.

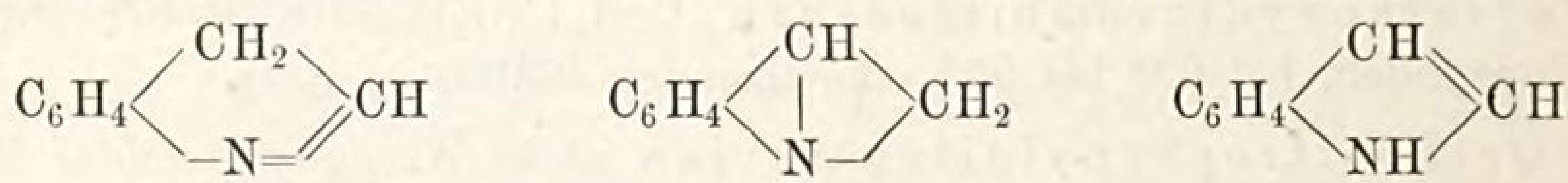
Orthoamidophenylvinylchlorid, $C_6H_4(NH_2)CH{=}CHCl$, entsteht durch Reduction der vorhergehenden Verbindung mit Zinn und Salzsäure. Es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in Prismen, welche eigenthümlich, nicht unangenehm riechen [2]). Durch Erhitzen mit Natriumäthylat geht es in Indol über.

(486) Indol, C_8H_7N, erhielt Baeyer durch Erhitzen von Oxindol, C_8H_7NO (§. 478), mit Zinkstaub [3]). Er fand dann, dass es sich auch

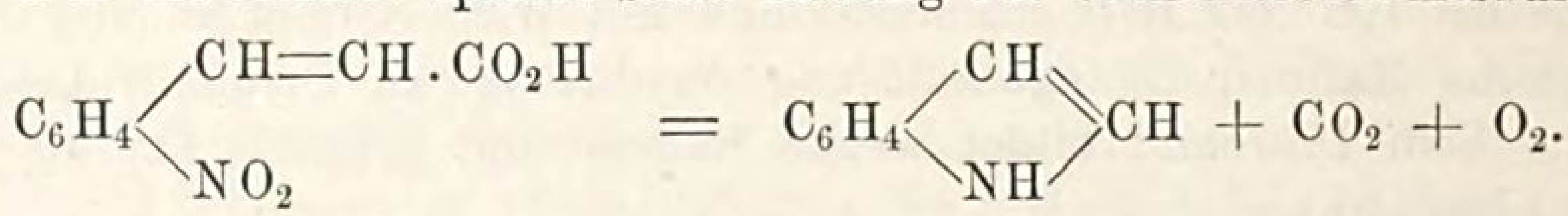
1) Friedländer und Lazarus, Ber. deutsch. chem. Ges. 229, 233.
2) Lipp, ibid. 17, 1070. 3) Ann. Chem. Pharm. 140, 295.

direct aus Indigo gewinnen lässt, wenn man ihn mit Zinn oder Zink und Salzsäure erhitzt und das gebildete gelbe Reductionsproduct mit Zinkstaub destillirt, weshalb er das Indol als die Muttersubstanz des Indigos ansah [1]). Bald darauf wurde es von ihm und Emmerling durch Erhitzen von Orthonitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile erhalten [2]), und Baeyer und Caro fanden, dass es sich in geringer Menge bildet, wenn man Anilin durch eine glühende Röhre leitet [3]). Methyläthylanilin und Diäthylanilin gaben eine etwas bessere Ausbeute, und noch reichlicher wurde es aus Dimethylorthotoluidin und namentlich aus Diäthylorthotoluidin erhalten, während Diäthylparatoluidin keine Spur gab [4]). Dagegen bildet es sich in grosser Menge, wenn man den Dampf von Cumidin oder Orthoamidoisopropylbenzol, $C_6H_4(NH_2)CH(CH_3)_2$, über glühendes Bleioxid leitet [5]), und man erhält es auch, wenn man Oxalorthotoluidsäure, $CH_3 . C_6H_4 . NH . CO . CO . OH$, mit Zinkstaub erhitzt oder ihr Baryumsalz der trockenen Destillation unterwirft [6]).

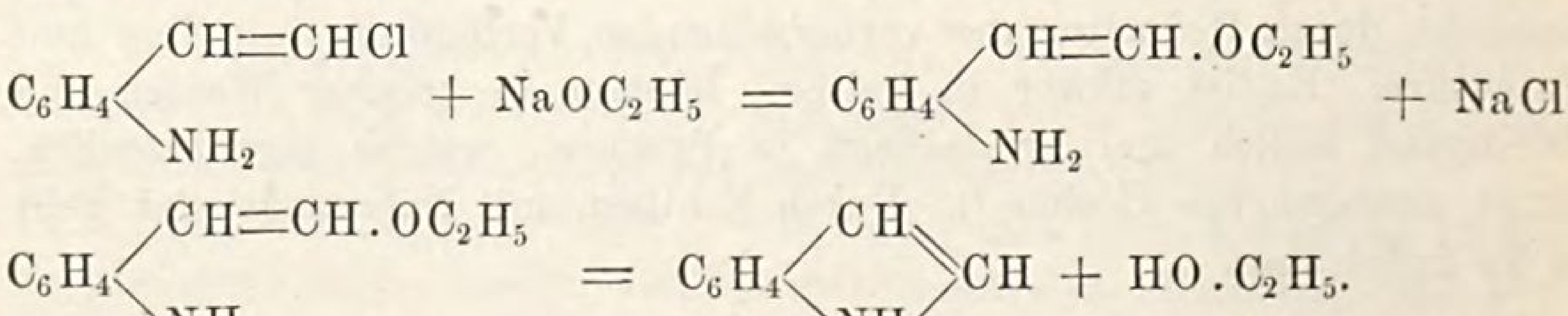
Aus Oxindol, dem Anhydrid der Orthoamidophenylessigsäure, entsteht es einfach durch Abspaltung von Sauerstoff; hiernach könnte seine Constitution durch eine der folgenden Formeln dargestellt werden:



Für die letztere spricht seine Bildung aus Orthonitrozimmtsäure:



Seine nähere Untersuchung ergab dann auch, dass es die Imidogruppe enthält, und man kann es demnach als Anhydrid des unbekannten Orthoamidophenylvinylalkohols, $C_6H_4(NH_2)CH{=}CH . OH$, auffassen, welcher im freien Zustande wohl so wenig existenzfähig ist, als ähnliche Orthoamidoverbindungen. Man kennt aber sein Chlorid, welches schon oben beschrieben wurde und das, wie Lipp gezeigt hat, durch Erhitzen mit Natriumäthylat leicht in Indol übergeht [7]). Hierbei entsteht wohl zunächst Orthoamidophenylvinyläther, der aber sofort in Aethylalkohol und Indol zerfällt:



[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **1**, 17; Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7**, 56. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 679. [3]) Ibid. **10**, 692. [4]) Ibid. **10**, 1262. [5]) Fileti, ibid. **16**, 2928. [6]) Mauthner u. Suida, Monatsh. Chem. **7**, 230. [7]) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1067.

Es bildet sich auch beim Schmelzen von Eiweisskörpern mit Aetzkali [1]), sowie bei der Pankreasfäulniss derselben [2]), weshalb es neben dem homologen Skatol, C_9H_9N, in den menschlichen Excrementen vorkommt, aber nur in geringer Menge, da es im Organismus zum grössten Theil in Indoxylschwefelsäure, $C_8H_6NSO_4H$, übergeht, welche mit dem Harn ausgeschieden wird (§. 488).

Indol ist leicht löslich in Weingeist, Aether und Kohlenwasserstoffen und ziemlich leicht in heissem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in Oeltröpfchen abscheidet, die sich dann in der Benzoësäure ähnliche Blättchen verwandeln. Aus Ligroïn krystallisirt es in grossen, atlasglänzenden Blättern, welche bei 52° schmelzen. Es ist mit Wasserdampf flüchtig, siedet bei 245° bis 246° unter theilweiser Zersetzung, weshalb die Bestimmung seiner Dampfdichte die zu hohen Zahlen 4·33 bis 4·62, statt 4·05 ergab [3]).

Es besitzt einen eigenthümlichen, unangenehmen und lange haftenden Geruch. Setzt man etwas rothe, rauchende Salpetersäure oder eine mit Schwefelsäure angesäuerte Natriumnitritlösung zu einer wässerigen Lösung von Indol, so erhält man einen rothen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag, der nach Nencki die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}(NO)N_2 . NO_3H$ hat [4]), während beim Einleiten von Stickstofftrioxid in eine alkoholische Lösung sich grosse, rothe Nadeln einer anderen Verbindung ausscheiden. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird von einer Lösung oder Dampf des Indols intensiv kirschroth gefärbt (Baeyer).

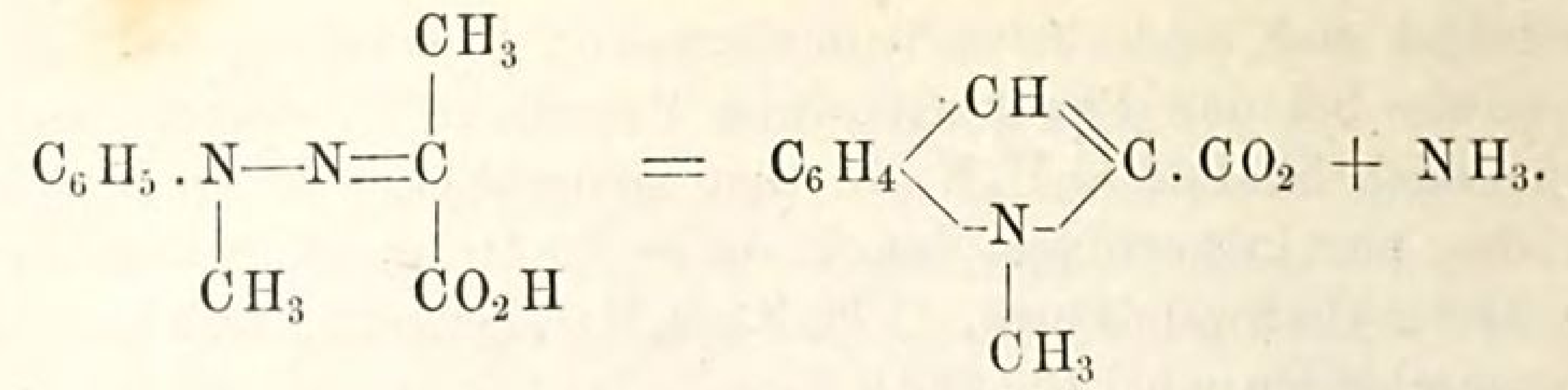
Von ozonirter Luft wird in Wasser aufgeschwemmtes Indol zum Theil verharzt und zum Theil zu Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, oxydirt (Nencki).

Indol ist eine schwache Base, welche mit concentrirter Salzsäure eine schwer lösliche Verbindung bildet, die beim Kochen mit Wasser zersetzt wird.

Pikrinsaures Indol, $C_8H_7N . C_6H_3(NO_2)_3O$. Diese charakteristische Verbindung entsteht, wenn man ihre Bestandtheile in Benzol gelöst zusammenbringt. Sie krystallisirt in langen, rothen Nadeln, die kaum in Ligroïn, schwer in kaltem, leicht in heissem Benzol löslich sind und von Ammoniak zersetzt werden [5]).

(487) Methylindol, $C_8H_6N.CH_3$. Durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Pyrotraubensäure entsteht Methylphenylhydrazinpyrotraubensäure, welche durch Salzsäure glatt in Ammoniak und Methylindolcarbonsäure zerlegt wird:

[1]) Engler und Janecke, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1411; Nencki, Journ. prakt. Chem. [2] 17, 98. [2]) Nencki, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1593; 8, 336; Brieger, Hoppe-Seyler's Zeitschr. 3, 141. [3]) Nencki, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1517. [4]) Ibid. 8, 722. [5]) Baeyer u. Caro, ibid. 10, 1263; Baeyer, ibid. 12, 1314.



Dieselbe zerfällt beim längeren Erhitzen in Kohlendioxid und Methylindol, das eine ölige Flüssigkeit ist, welche nicht an Indol, sondern an die aromatischen Basen erinnernd riecht, bei 239° siedet und bei —20° nicht erstarrt. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und wird von Wasser wieder gefällt; gegen rauchende Salpetersäure und salpetrige Säure verhält es sich wie Indol, und mit Salzsäure auf einen Fichtenspan gebracht, färbt es ihn intensiv rothviolett.

Pikrinsaures Methylindol, $C_8H_6N(CH_3)C_6H_3(NO_2)_3O$, ist leicht in heissem Benzol, weniger in Aether löslich und krystallisirt aus letzterem in prachtvollen, dunkelrothen Prismen, welche bei 150° schmelzen und von Wasser, besonders leicht in der Wärme, zersetzt werden.

Aethylindol, $C_8H_6N.C_2H_5$, ist aus Aethylhydrazin erhalten worden; es siedet gegen 247° und ist sonst dem Methylindol zum Verwechseln ähnlich.

Phenylindol, $C_8H_6N.C_6H_5$, ist ein schweres Oel, das man aus Diphenylhydrazin gewonnen hat; es färbt mit Salzsäure einen Fichtenspan intensiv blauviolett [1]).

Aus den Methyl- und Aethylderivaten der Tolylhydrazine sind folgende Indole erhalten worden [2]):

	Siedepunkt
Methylorthotolindol, $C_8H_5(CH_3)NCH_3$	—
Methylparatolindol, $C_8H_5(CH_3)NCH_3$	242 bis 245°
Aethylparatolindol, $C_8H_5(CH_3)NC_2H_5$	253 „ 255°

Benzylindol, $C_8H_6N.CH_2.C_6H_5$, wurde aus Benzylanilin erhalten, indem man es in das Hydrazin überführte und dieses wie oben behandelte. Es krystallisirt aus Weingeist in derben Nadeln, welche nur schwach riechen und bei 44·5° schmelzen. Mit Salzsäure färbt es Fichtenholz intensiv rothviolett [3]).

Acetylindol, $C_8H_6NCO.CH_3$, entsteht beim Erhitzen von Indol mit Acetanhydrid; es leicht in Benzol löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 182° bis 183° schmelzen und in vierseitigen, abgestumpften Pyramiden sublimiren [4]).

(488) Indoxyl, C_8H_7NO, wurde zuerst als Zersetzungsproduct der Indoxylschwefelsäure (s. u.) beobachtet [5]). Baeyer erhielt es dann

1) Fischer und Hess, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 559. 2) Hegel, Ann. Chem. Pharm. 232, 214. 3) Antrick, ibid. 227, 360. 4) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1314. 5) Baumann u. Tiemann, ibid. 12, 1098.

aus Indoxylsäure, $C_8H_6NO(CO_2H)$, welche durch Reduction der Orthonitrophenylpropiolsäure, $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C.CO_2H$, entsteht und beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxid und Indoxyl zerfällt[1]). Dasselbe ist ein braunes, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel, welches in heissem Wasser schwer mit gelblich grüner Fluorescenz löslich ist und leicht verharzt. Es ist zugleich schwache Base und Säure; seine alkalische Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff unter Bildung von Indigoblau, welches sich auch bildet, wenn man Eisenchlorid zu der salzsauren Lösung setzt.

Nitrosoindoxyl, $C_8H_6(NO)NO$, erhält man, wenn man eine mit Natriumnitrit versetzte Indoxyllösung ansäuert, in gelblichen, feinen Nadeln[2]).

Aethylindoxyl, $C_8H_6NO(C_2H_5)$, bildet sich beim Erhitzen der Aethylindoxylsäure, $C_8H_5NO(C_2H_5)CO_2H$, und ist eine farblose, mit Wasserdampf flüchtige, nach Indol riechende Flüssigkeit, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunroth färbt. Es bildet ebenfalls ein in gelblichen Nadeln krystallisirendes Nitrosamin und wird durch Oxydation in Indigoblau übergeführt.

Phenylazoindoxyl, $C_{14}H_{14}N_3O$, erhält man durch Mischen der wässerigen Lösungen von Indoxyl und Diazobenzolchlorid. Es krystallisirt aus Weingeist in dicken, orangefarbigen Prismen mit schön gelblich grünem Metallglanz, welche bei 236° unter Zersetzung schmelzen, sich in Natronlauge mit rothbrauner Farbe lösen und von Kohlendioxid wieder gefällt werden.

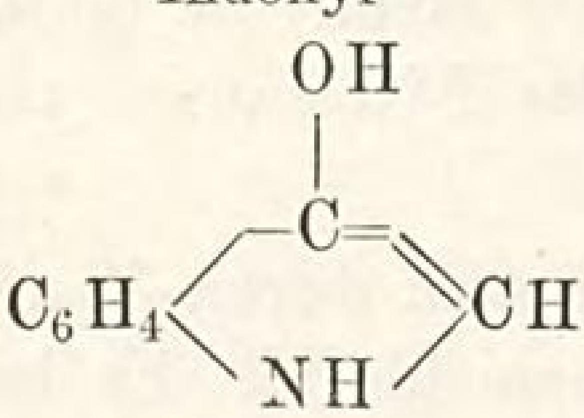
Indoxylschwefelsäure, $C_8H_6N.O.SO_2.OH$. Nachdem Schunck nachgewiesen hatte, dass der Indigo nicht fertig gebildet in den Pflanzen, aus denen er gewonnen wird, enthalten ist, sondern durch Zersetzung eines Glykosids, welches er Indican nannte, entsteht, sucht er auch die Substanz zu isoliren, welche den Indigo liefert, der sich zuweilen im Harn absetzt. Er konnte sie nicht rein erhalten; es schien ihm aber sehr wahrscheinlich, dass sie ebenfalls ein Glykosid und vielleicht mit Indican identisch sei[3]). Nach Hoppe-Seyler ist sie ein constanter Bestandtheil des Harns der Herbivoren, findet sich aber, wenn auch in sehr kleiner Menge, stets im normalen Menschenharn, und in grösserer Menge bei gewissen Krankheiten[4]). Bei Eiweissnahrung nimmt sie zu, und da dasselbe bei der Pankreasverdauung Indol liefert, so erschien letzteres als die Quelle des Harnindicans, was sich bestätigte, indem nach Eingabe desselben Harnindican reichlich im Urin auftritt[5]). Baumann zeigte dann, dass letzteres vom Pflanzenindican ganz verschieden ist[6]). Es gelang ihm und Brieger, es in grösserer

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1741. [2]) Ibid. **16**, 2188. [3]) Mem. Manchester, Lit. Phil. Soc. **14**, 239; Jahresber. Chem. 1857, 564. [4]) Arch. pathol. Anatomie **27**, 388. [5]) Jaffé, Centralblatt med. Wissenschaft 1872, 2. [6]) Pflüger's Arch. **13**, 291.

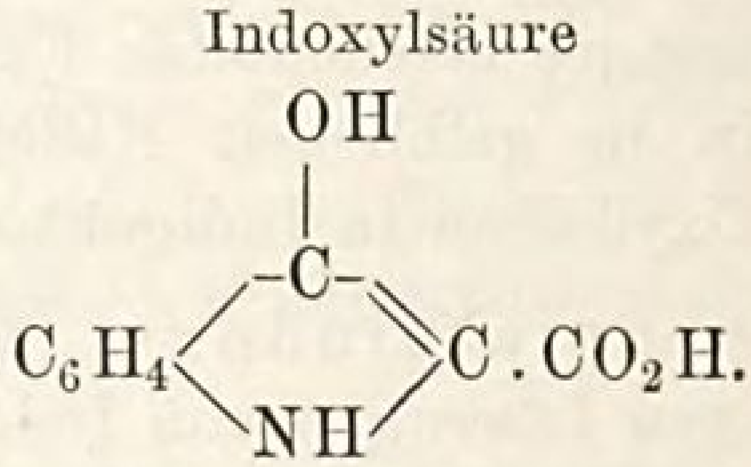
Menge aus dem Harne eines Hundes zu erhalten, welcher in fünf Tagen etwa 15 g Indol bekommen hatte [1]). Sie fanden, dass es das Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure ist, welches sie weiter untersuchten [2]). Baeyer erhielt es dann durch Erwärmen einer Lösung von Indoxyl mit Kaliumdisulfat [3]). Es ist leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol löslich und krystallisirt aus heissem in glänzenden Blättchen oder Tafeln, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Indoxyl und saures Kaliumsulfat zerfallen, aber von Kalilauge selbst bei 170⁰ nicht zersetzt werden. Erhitzt man das trockene Salz, so sublimirt Indigoblau, in welches es sich glatt verwandelt, wenn man seine mit Eisenchlorid und Salzsäure versetzte Lösung erwärmt (Baumann und Tiemann).

Indoxyl enthält die Imidogruppe, da es ein Nitrosamin bildet, und zugleich ein Hydroxyl, wie die Bildung der Indoxylschwefelsäure zeigt. Die Constitution der im Vorhergehenden erwähnten Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

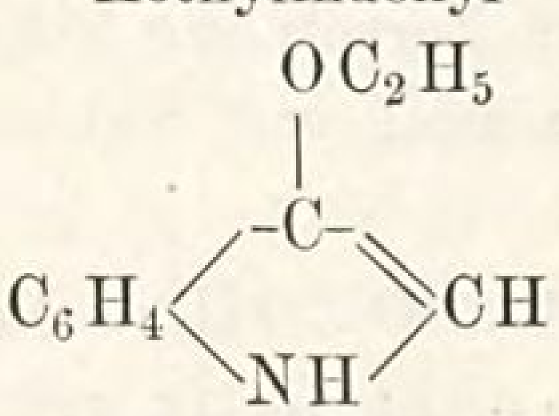
Indoxyl



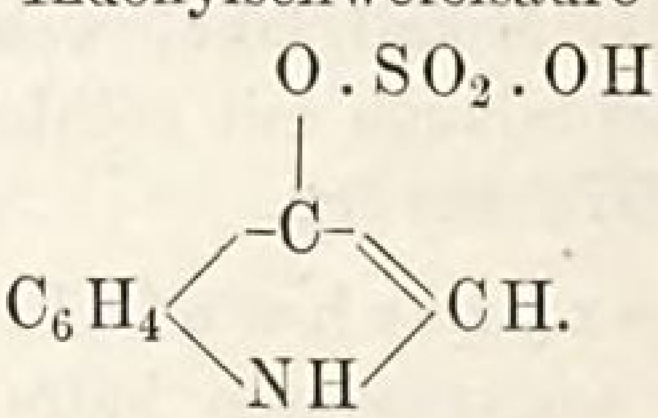
Indoxylsäure



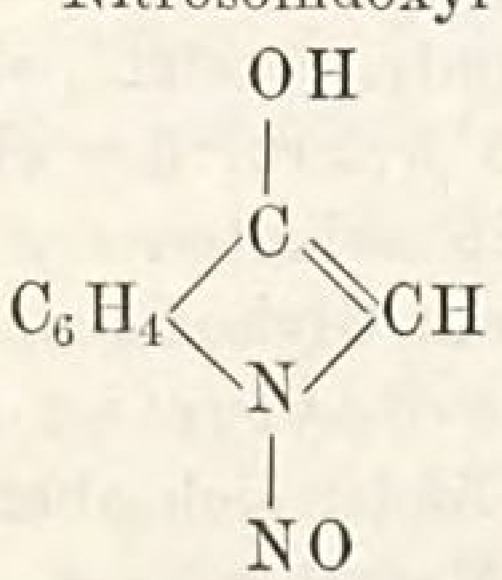
Aethylindoxyl



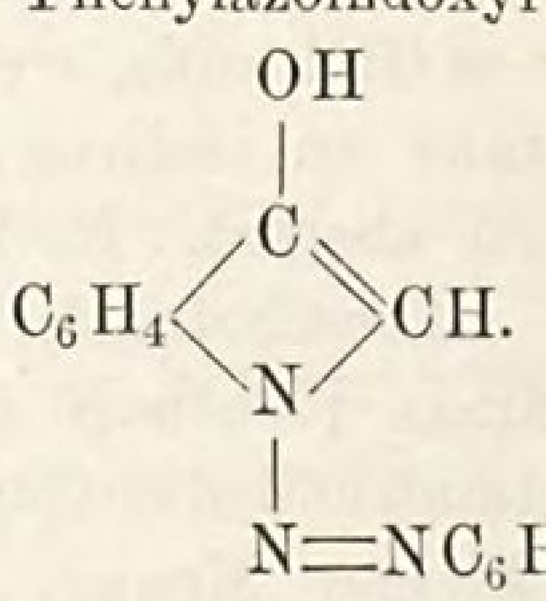
Indoxylschwefelsäure



Nitrosoindoxyl



Phenylazoindoxyl



Indoxyl kann als Anhydrid des Orthoamidostyrolenalkohols aufgefasst werden.

(489) Indogenide nennt Baeyer Verbindungen, welche durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonsäuren auf Indoxyl oder Indoxylcarbonsäure entstehen, wie:

[1]) Hoppe-Seyler's Zeitschr. 3, 254. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1098. [3]) Ibid. 14, 1745.

Indogenid des Benzaldehyds

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C=CH.C_6H_5$$

Indogenid der Pyrotraubensäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right. .$$

Um deren Bildung zu erklären, nimmt Baeyer an, dass das Indoxyl zunächst in Pseudoindoxyl übergeht, welches für sich nicht existenzfähig ist, und das mit Pyrotraubensäure z. B. in folgender Weise reagirt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CH_2 + CO\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right. =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right. + H_2O.$$

In ähnlicher Weise entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure das Pseudoisatinoxim, früher Nitrosoindoxyl genannt. Diese Verbindungen werden später beschrieben. Sie enthalten die zweiwerthige Gruppe Indogen, und das Indigoblau ist Diindogen, welches aus Indoxyl durch Oxydation des zuerst gebildeten Pseudoindoxyls entsteht:

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CH_2 + 2\,O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2\,H_2O.$$

Phenylglycolylverbindungen.

(490) Phenyloxyessigsäure, $C_6H_5.CH(OH)CO_2H$, wurde zuerst von Winckler durch Erhitzen von Bittermandelwasser mit Salzsäure erhalten und Mandelsäure genannt [1]). Es ist dieses das erste Beispiel der Synthese einer Oxysäure aus Blausäure und einem Aldehyd. Liebig, der die Entdeckung dieser Säure als eine der wichtigsten Bereicherungen, welche die organische Chemie in der neuesten Zeit erhalten hat, betrachtete, sagt über ihre Bildung:

„Mandelsäure entsteht, wenn Chlorwasserstoffsäure mit einem Gemenge von Blausäure und Benzoylwasserstoff abgedampft wird; ausser diesem Producte bemerkt man noch die Bildung von Ammoniak, welches mit der Salzsäure verbunden bleibt.

„In dem Ammoniak muss der Stickstoff der Blausäure und in der Mandelsäure die anderen Zersetzungsproducte derselben enthalten seyn. Man weiss nun, dass, wenn Blausäure durch Einwirkung von Mineralsäuren oder starken Basen zersetzt wird, sich auf der einen Seite Ameisensäure bildet, wenn auf der anderen Ammoniak frei wird.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 18, 310.

„Wenn man in der That von der Formel der Mandelsäure die Bestandtheile von einem Atom Ameisensäure abzieht, so bleibt Benzoylwasserstoff.

„Diese Säure ist also entstanden, indem sich die aus der Blausäure entstehende Ameisensäure im Momente ihres Freiwerdens mit Benzoylwasserstoff verbunden hat [1]."

Laurent erhielt dieselbe Säure durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf rohes Bittermandelöl und nannte sie *Acide formobenzoïlique* [2]). Wie Wöhler fand, entsteht sie auch beim Erwärmen von Amygdalin mit rauchender Salzsäure [3]). Lewkowitsch hat aber gezeigt, dass die auf letztere Weise erhaltene Säure optisch activ ist, und zu der aus Bittermandelöl dargestellten genau in demselben Verhältniss steht, wie die Linksweinsäure zur Traubensäure [4]).

Ueber ihre Darstellung aus Blausäure und Benzaldehyd sind verschiedene Vorschriften gegeben worden [5]). Am einfachsten erhält man sie nach Spiegel, indem man etwas mehr als ein Molecül reines Kaliumcyanid, mit wenig Wasser angefeuchtet, mit einem Molecül Benzaldehyd überschichtet, dann tropfenweise und unter häufigem Umschütteln und Abkühlen ein Molecül Chlorwasserstoff in Form von rauchender Salzsäure zusetzt. Das so erhaltene Phenyloxacetonitril, $C_6H_5 . CH(OH)CN$, wird mit dem zweifachen Raumtheil bei 0^0 gesättigter Salzsäure zwei Stunden auf 130^0 bis 140^0 erhitzt, wobei Phenylchloressigsäure, $C_6H_5 . CHCl . CO_2H$, entsteht, welche beim Kochen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien leicht in Mandelsäure übergeht [6]).

Dieselbe krystallisirt in rhombischen Nadeln oder grossen Tafeln, welche bei 118^0 schmelzen, leicht in Weingeist, Aether und Wasser löslich sind; 100 Theile des letzteren lösen bei 20^0 15·97 Theile (Lewkowitsch). Sie riecht schwach nach süssen Mandeln, schmeckt stark sauer und hinterher etwas styptisch. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird sie zu Benzoësäure oxydirt, und kocht man ihre wässerige Lösung mit Braunstein, so bilden sich Kohlendioxid und Benzaldehyd, welcher auch bei der trockenen Destillation der Säure entsteht (Liebig), während, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure auf 130^0 erhitzt, sie sich in Ameisensäure und Benzaldehyd spaltet [7]).

Neutralisirt man Mandelsäure mit Cinchonin und concentrirt die Lösung, so krystallisirt beim Eindampfen das Salz der rechtsdrehenden Säure zuerst aus.

Linksmandelsäure entsteht auch, wie erwähnt, wenn man Amygdalin mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt, wobei sich schwarze Huminkörper ausscheiden. Aus

[1]) Ann. Chem. Pharm. 18, 319. [2]) Ann. chim. phys. [2] 65, 202. [3]) Ann. Chem. Pharm. 66, 238. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1565, 1568 und 2721. [5]) Naquet und Luginin, Ann. Chem. Pharm. 139, 299; Wallach, ibid. 193, 38. [6]) Naquet u. Luginin, Ann. Chem. Pharm. 14, 239. [7]) Biedermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 638.

dem Filtrat gewinnt man die Linksmandelsäure durch Ausschütteln mit Aether. Sie bildet ebenfalls rhombische Krystalle, welche aber erst bei 132·8° schmelzen und in Wasser weniger löslich sind als die inactive Säure, indem 100 Theile bei 20° nur 8·64 Theile lösen.

Durch das Wachsthum von *Penicillium glaucum* wird die in einer Nährlösung enthaltene, inactive Säure in der Weise gespalten, dass der linksdrehende Antheil zum Aufbau der Zellen verwendet wird, während Rechtsmandelsäure zurückbleibt. Ein gewisser Spaltpilz dagegen bewirkt gerade das Umgekehrte, indem er nur die rechtsdrehende Säure assimilirt.

Die Rechtsmandelsäure hat denselben Schmelzpunkt, dieselbe Löslichkeit und dasselbe, aber entgegengesetzte Drehungsvermögen, wie die Linksmandelsäure. Löst man gleiche Theile der beiden Modificationen in Wasser und concentrirt, so krystallisirt wieder die gewöhnliche inactive Säure, welche bei 118° schmilzt, aus. Beide gehen auch in letztere über, wenn man sie 30 Stunden auf 160° erhitzt, wobei sich ein Theil unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt (Lewkowitsch).

(491) Kaliumphenyloxacetat, $C_8H_7O_3K$, ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und bleibt beim Verdunsten als weiche, fast seifenartige, leicht zerreibliche Masse zurück, welche kaum salzartig, sondern milde und schwach nach süssen Mandeln schmeckt und riecht.

Baryumphenyloxacetat, $(C_8H_6O_3)_2Ba$, ist in Wasser weniger löslich als das Kaliumsalz und krystallisirt leicht in sehr kurzen, kleinen, dünnen Prismen.

Bleiphenyloxacetat, $(C_8H_6O_3)_2Pb$, ist ein krystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Kupferphenyloxacetat, $(C_8H_6O_3)_2Cu$, bildet ein feines, hellblaues, kaum lösliches Pulver.

Silberphenyloxacetat, $C_8H_7O_3Ag$, ist ein weisser, fein krystallinischer, schwerer Niederschlag, welcher in kochendem Wasser löslich ist und daraus sich in gelblichen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen ausscheidet.

Methylphenyloxacetat, $C_8H_7O_3(CH_3)$, ist in Weingeist sehr leicht löslich und krystallisirt aus einem Gemisch von Ligroïn und Benzol in kleinen, glänzenden Blättchen, welche bei 47° bis 49° schmelzen [1]).

Aethylphenyloxacetat, $C_6H_5.CH(OH)CO_2.C_2H_5$. Leitet man Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenyloxacetonitril in absolutem Alkohol, so scheidet sich salzsaurer Phenyloxacetimidoäther in Nadeln aus, welcher von Wasser folgendermaassen zersetzt wird:

$$C_6H_5.CH(OH)C{<}{}^{NH_2Cl}_{OC_2H_5} + H_2O = C_6H_5.CH(OH)CO.OC_2H_5 + NH_4Cl.$$

[1]) Baeyer und Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 636.

Aethylphenyloxacetat ist eine schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche rein nach Jasmin riecht und bei 253° bis 255° siedet; in einer Kältemischung erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmilzt [1]).

Phenylchloressigsäure, $C_6H_5.CHCl.CO_2H$, erhielt Radziszewski durch Erhitzen von Mandelsäure mit Salzsäure auf 140° [2]). Einfacher gewinnt man sie, wie oben angegeben wurde, aus Phenyloxacetonitril. Sie krystallisirt in abgestumpften rhombischen Täfelchen, welche bei 78° schmelzen. Alkalien führen sie leicht in Mandelsäure über, und fügt man Natriumamalgam zu ihrer Lösung in verdünntem Weingeist, so bildet sich Phenylessigsäure, welche man noch einfacher erhält, wenn man sie in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, wobei die Reduction unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich geht (Spiegel).

Methylphenylchloracetat, $C_6H_5.CHCl.CO_2.CH_3$, erhält man durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Lösung der Säure in Methylalkohol als ölige, die Augen stark angreifende Flüssigkeit, welche unter geringer Zersetzung bei 248° siedet [3]).

Phenylbromessigsäure, $C_6H_5.CHBr.CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Mandelsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120° bis 130° [4]), sowie, wenn Brom auf Phenylessigsäure bei 150° einwirkt (Radziszewski). Sie scheidet sich aus Schwefelkohlenstoff in grossen, monoklinen Krystallen ab, welche bei 83° bis 84° schmelzen.

Methylmandelsäure, $C_6H_5.CH(OCH_3)CO_2H$, wurde durch Einwirkung von Natriummethylat auf den Methylester der Phenylchloressigsäure erhalten. Sie krystallisirt aus Ligroïn in kleinen Tafeln, welche bei 71° bis 72° schmelzen und bildet Salze, welche gut krystallisiren (Meyer und Boner).

Phenylmandelsäure, $C_6H_5.CH(OC_6H_5)CO_2H$, erhält man durch Einwirkung von Natriumphenat auf Methylphenylchloracetat. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 108° schmelzen (Meyer und Boner).

Mandelsäurechloraldid, $C_{10}H_7Cl_3O_3$. Wie andere Oxysäuren verbindet sich auch die Mandelsäure beim Erhitzen mit Chloral zu einem Chloraldid (Bd. III, §. 601):

$$C_6H_5.CH{<}^{OH}_{CO_2} + COH.CCl_3 = C_6H_5.CH{<}^{O-}_{CO_2}{>}CH.CCl_3 + H_2O.$$

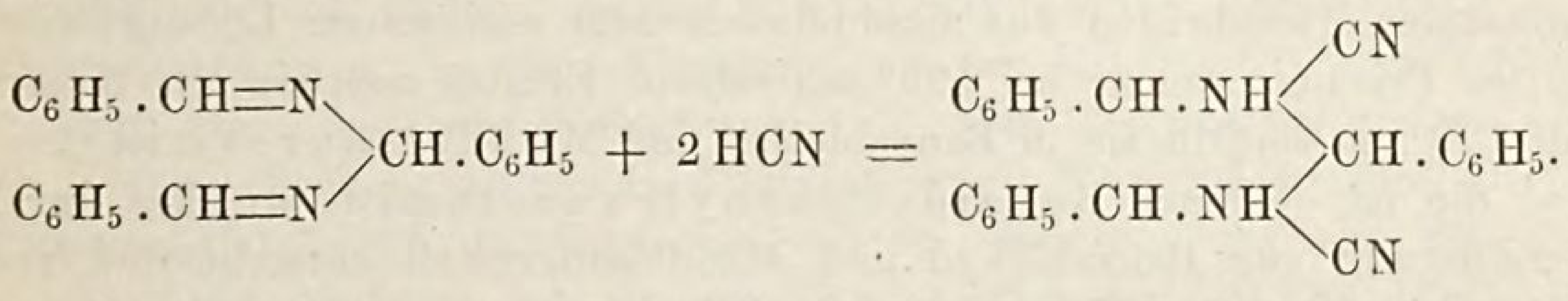
Dasselbe scheidet sich aus Chloroform in grossen Krystallen ab, schmilzt bei 82° bis 83° und siedet unter geringer Zersetzung bei 305° bis 310° [5]).

[1]) Beyer, Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 382. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 208. [3]) Meyer u. Boner, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 2391. [4]) Glaser u. Radziszewski, Zeitschr. Chem. 1868, 142. [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **193**, 40.

(492) Phenylamidoessigsäure oder Phenylglycocoll, $C_6H_5 . CH(NH_2)CO_2H$, erhält man durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Ammoniak auf 100° bis 110° [1]), sowie durch Kochen ihres Nitrils mit verdünnter Schwefelsäure. Letzteres bildet sich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenyloxacetonitril und ist ein krystallinischer, leicht zersetzlicher Körper [2]).

Phenylamidoessigsäure ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; aus ihrer ammoniakalischen Lösung wird sie durch Salzsäure in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt, welche in einem Haarröhrchen bei 256° schmelzen; erhitzt man sie in einem weiten Probirrohr, so fängt sie vor dem Schmelzen an zu sublimiren, während bei rascher Destillation sie in Kohlendioxid und Benzylamin zerfällt (§. 270).

Man erhält sie auch leicht aus Hydrobenzamid (§. 283), welches sich bei niedriger Temperatur mit wasserfreier Blausäure verbindet:



Die so erhaltene krystallinische Verbindung schmilzt bei 55°. Behandelt man sie mit rauchender Salzsäure einige Tage bei gelinder Wärme, bis auf Zusatz von Wasser eine klare Lösung entsteht, und kocht dann einige Stunden, so entsteht Phenylamidoessigsäure [3]).

Salpetrige Säure führt die Amidosäure in Mandelsäure über, welche auch bei ihrer Fäulniss mit Pankreas entsteht.

Wie andere Amidosäuren verbindet sich die Phenylamidoessigsäure mit Säuren und Basen.

Phenylmethylamidoessigsäure oder Phenylsarkosin, $C_6H_5 . CH(NH . CH_3)CO_2H$. Lässt man Phenyloxacetonitril einige Stunden mit einer alkoholischen Methylaminlösung bei 60° bis 80° stehen, so bildet sich das Nitril, $C_6H_5 . CH(NH . CH_3)CN$, aus dem man durch Erhitzen mit Salzsäure das chlorwasserstoffsaure Phenylsarkosin erhält, welches, mit Ammoniak zersetzt, Phenylsarkosin liefert; dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Blättchen, welche beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimiren [4]).

Phenyloxacetamid, $C_6H_5 . CH(OH)CO . NH_2$. Wie es scheint, beobachtete schon Stange die Bildung eines krystallinischen Körpers durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Bittermandelöl. Robiquet und Boutron-Charlard, welche diese Verbindung so aus rohem Bittermandelöl, Pfirsichkernöl und Kirschlorbeeröl erhielten, sahen sie für Benzoïn (§. 281) an; aber Winkler fand, dass sie in ihrem Ver-

[1]) Stöckenius, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2002. [2]) Tiemann, ibid. **13**, 387. [3]) Plöchl, ibid. **13**, 2118. [4]) Tiemann u. Piest, ibid. **14**, 1982.

halten sich verschieden davon zeigt, was Liebig bestätigte, welcher den Körper analysirte und benzoësauren Benzoylwasserstoff, $C_{21}H_{18}O_4$, nannte. Laurent erhielt ihn durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Bittermandelöl und stellte die Formel $C_{28}H_{24}O_6$ auf, die später von Gerhardt und ihm umgeändert wurde, welche die Verbindung stilbinige Säure (*acide stilbeux*), $C_{22}H_{18}O_4$, nannten. Gmelin schlug dafür vermuthungsweise die Formel $C_{15}H_{12}O_3$ vor [1]).

Dass der Körper Stickstoff enthält und die Formel $C_{15}H_{13}NO_2$ hat, wurde erst von Zinin erkannt, welcher fand, dass er sich stets bildet, wenn blausäurehaltiges Bittermandelöl mit einer starken Säure in Berührung kommt. Am besten wird hierzu Salzsäure verwendet, welche auch die Bildung der Verbindung bei der Einwirkung von Chlor bewirkt. Wenn sie sich ausgeschieden hat, so kann man auf Zusatz von Blausäure noch mehr erhalten. Sie ist in Wasser kaum, in Weingeist sehr schwer löslich und bildet ein krystallinisches Pulver oder, beim langsamen Ausscheiden aus alkoholischer oder essigsaurer Lösung, vierseitige Prismen, welche bei 195° schmelzen. Erhitzt man sie mit Wasser auf 180°, so zerfällt sie in Benzaldehyd und Mandelsäureamid [2]).

Sie ist demnach Benzidenphenyloxacetamid, welches durch Vereinigung von Benzaldehyd und Mandelsäurenitril entsteht und von Wasser in folgender Weise zersetzt wird:

$$C_6H_5.CH(OH)CO.N{=}CH.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.CH(OH)CO.NH_2 + CHO.C_6H_5.$$

Phenyloxacetamid entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aethylester der Mandelsäure und durch Erhitzen des dort erwähnten salzsauren Phenyloxacetimidoäthers (Beyer):

$$C_6H_5.CH(OH)C\begin{cases}\!\!/\!/ NH_2Cl \\ \diagdown OC_2H_5\end{cases} = C_6H_5.CH(OH)CO.NH_2 + C_2H_5Cl.$$

Es krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Täfelchen, die bei 132° schmelzen.

Phenyloxacetonitril, $C_6H_5.CH(OH)CN$, ist, wie schon erwähnt, ein Bestandtheil des rohen Bittermandelöls. Völkel erhielt es daraus, indem er das Oel mit Salzsäure unter 100° abdampfte [3]), und O. Müller gewann es, indem er Kaliumcyanid und die Verbindung von Benzaldehyd mit saurem Natriumsulfit mit Weingeist kochte [4]). Es entsteht auch leicht, wenn man Benzaldehyd mit Blausäure von 20 Proc. erwärmt [5]) oder noch einfacher, wenn man mit freiwerdender Blausäure auf ihn einwirkt.

Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche nicht in Wasser, aber leicht in

[1]) Handbuch organ. Chem. 3, 138, wo auch die Literatur angegeben ist. [2]) Jahresber. Chem. 1868, 624. [3]) Ann. Chem. Pharm. 52, 361. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 980. [5]) Tiemann u. Friedländer, ibid. 14, 1967.

Weingeist und Aether löslich ist, bei — 10° erstarrt und bei 170° in Blausäure und Benzaldehyd zerfällt. Von Wasserstoff im Entstehungszustande wird es in Styrolylamin verwandelt (§. 471).

Phenyloxäthenylamidoxim, $C_6H_5.CH(OH)C(NOH)NH_2$, entsteht durch Vereinigung des Nitrils mit Hydroxylamin und bildet Krystalle, welche bei 158° bis 159° schmelzen [1]).

(493) Amygdalin oder Glykophenyloxacetonitril, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$. Ueber die Geschichte dieser Verbindung, des zuerst bekannten Glykosids, ist schon bei Benzaldehyd berichtet worden. Es findet sich in den Samen der Amygdaleen, Drupaceen und Pomaceen; bittere Mandeln enthalten 2·8 bis 4, Pfirsichkerne 2·35, Kirschkerne 0·82, Pflaumenkerne 0·96 und Aepfelkerne 0·6 Proc. Auch in anderen Theilen dieser Pflanzen kommt es vor, wie in den Blättern des Kirschlorbeers (*Cerasus Laurocerasus*), in der Rinde, den Blüthen und Blättern der Traubenkirsche (*Prunus Padus*), in den jungen Trieben des Apfelbaumes und Zwetschenbaumes, in den Knospen und der Rinde der Vogelkirsche (*Sorbus Aucuparia*), des Weissdorns (*Crataegus Oxyacantha*) u. s. w. Alle die Pflanzentheile geben bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltiges Bittermandelöl. Ob die Blausäure, welche man von anderen Pflanzen erhalten hat, ebenfalls von Amygdalin abstammt, ist nicht ermittelt. So liefern die strauchartigen Spiräen (*Spiraea Aruncus*, *Spiraea sorbifolia* und *Spiraea japonica*) ein Destillat, welches Blausäure enthält, während in dem einiger krautartigen sich Salicylaldehyd findet [2]). Im Safte der Wurzel der bitteren Cassava (*Manihot utilissima*), aus welcher man Arrow-root gewinnt und deren Giftigkeit bekannt ist, fanden Henry und Boutron-Charlard 0·04 Procent Blausäure [3]). Dieselbe ist auch in *Chardinia xeranthemoides*, einer Compositee, welche in Kleinasien und Persien vorkommt, in der Frucht von *Ximenia americana*, die in den Tropen als Nahrungsmittel dient, und in *Ipomoea dissecta*, welche in Trinidad einheimisch ist, nachgewiesen worden [4]), sowie auch im Suppenpilz (*Agaricus oreades*) [5]), während Wickensamen (*Vicia sativa*), welche kein Amygdalin enthalten, neben Blausäure, auch Benzaldehyd liefern [6]), den man ferner im keimenden Samen der Kresse (*Lepidium sativum*) aufgefunden hat [7]).

Um Amygdalin darzustellen, wird die durch Auspressen vom fetten Oel möglichst befreite Kleie der bitteren Mandeln wiederholt mit starkem Weingeist ausgekocht, worauf man den Auszug durch Destillation vom Alkohol befreit und den Rückstand aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

[1]) Gross, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1074 und 2477. [2]) Wicke, Ann. Chem. Pharm. **83**, 175. [3]) Ibid. **18**, 172. [4]) Flückiger und Hanbury, Pharmacographia, II. Ed., 250. [5]) v. Lösecke, Jahresber. Chem. 1871, 812. [6]) Ritthausen u. Kreusler, Journ. prakt. Chem. [2] **2**, 333. [7]) Schulze, ibid. **87**, 129.

Es krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Schuppen, oder aus Wasser in durchsichtigen, rhombischen Prismen, welche bei 120° wasserfrei werden, dann bei 200° schmelzen und zu einer amorphen Masse erstarren. Bei 8° bis 12° löst es sich in zwölf Theilen Wasser, während es von siedendem in jedem Verhältniss aufgenommen wird. In kaltem Weingeist ist es wenig, in siedendem leichter und in Aether nicht löslich. Seine Lösung ist linksdrehend. Auf Zusatz von Emulsin zu seiner wässerigen Lösung zerfällt es in Traubenzucker und Phenyloxacetonitril, welches bei der Destillation zum Theil in Benzaldehyd und Blausäure zerfällt. Dieselbe Spaltung findet beim Kochen mit verdünnter Salzsäure statt.

Behandelt man es mit Zink und Salzsäure, so entsteht Styrolylamin [1]), und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid bilden sich Cyanchlorid und Benzidenchlorid [2]).

Es schmeckt anfangs süss, dann bitter. Nach Frerichs und Wöhler ist es nicht giftig; nur in zwei Fällen, wo Hunden Gaben von 2 und 5 g gereicht wurden, traten Vergiftungserscheinungen ein, welche denen einer Blausäurevergiftung glichen, nur mit dem Unterschiede, dass sie sechs bis acht Stunden sich auf gleicher Höhe erhielten, worauf die Betäubung allmälig nachliess und die Thiere sich bald erholten. Der Athem roch in beiden Fällen auch nach Blausäure, welchen Geruch auch der Harn auf Zusatz von Mandelemulsion entwickelte [3]). Nach Moriggia und Ossi soll Amygdalin, auch ohne Gegenwart von Emulsin, namentlich bei Pflanzenfressern giftig wirken [4]).

Heptacetylamygdalin, $C_{20}H_{20}(C_2H_3O)_7NO_{11}$, gewann Schiff durch Kochen von Amygdalin mit Acetanhydrid. Es krystallisirt aus Weingeist in langen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich sind.

Amygdalinsäure oder Glykomandelsäure, $C_{20}H_{28}O_{13}$, erhielten Liebig und Wöhler durch Kochen von Amygdalin mit Barytwasser:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_{20}H_{28}O_{13} + NH_3.$$

Sie ist eine weisse, krystallinische, äusserst zerfliessliche Masse (Schiff), die amorphe Salze bildet.

Die folgenden Formeln erklären die Constitution des Amygdalins und der Amygdalinsäure (Schiff), welche Derivate einer Diglykose sind:

Amygdalin	Amygdalinsäure
$O\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_6H_7O(OH)_4}{<C_6H_7O(OH)_3OCH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{C_6H_5}}$	$O\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_6H_7O(OH)_4}{<C_6H_7O(OH)_3OCH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{C_6H_5}}$.

[1]) Fileti, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 297. [2]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 154, 337. [3]) Frerichs u. Wöhler, ibid. 15, 337. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 198.

Aromatische Substitutionsproducte der Mandelsäure.

(494) Metanitromandelsäure, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CO_2H$. Das Nitril derselben bildet sich durch Einwirkung von freiwerdender Blausäure auf Metanitrobenzaldehyd. Es ist eine zähe Flüssigkeit, welche, in einem Gemisch von Aether und Alkohol gelöst, durch Chlorwasserstoff in den salzsauren Nitrophenylimidoäther, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)C(NH)OC_2H_5 . HCl$, übergeht, der in Nädelchen krystallisirt und von Wasser unter Bildung des Nitromandelsäureäthers zersetzt wird. Derselbe löst sich leicht in verdünnter Natronlauge; säuert man nun mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus, so lässt er beim Verdunsten Nitromandelsäure zurück, welche stark sauer, dann intensiv bitter schmeckt, leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und sich aus letzterem auf Zusatz von Ligroïn in kleinen, gelblichen, glasglänzenden Rhomboëdern, welche bei 119° bis 120° schmelzen, abscheidet.

Aethylmetanitrophenyloxacetat, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CO_2 . C_2H_5$, krystallisirt aus heissem Petroleumäther in schönen, seideglänzenden, bei 63° schmelzenden Nadeln [1].

Metanitrophenylamidoessigsäure, $C_6H_4(NO_2)CH(NH_2)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Lösung von Amidomandelsäure in concentrirter Schwefelsäure. Sie ist leicht in Wasser, besonders heissem, löslich und wird daraus durch Alkohol in feinen, zugespitzten, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 172° unter Zersetzung schmelzen. Durch die Diazoreaction wird sie in Metanitromandelsäure verwandelt.

Metamidophenylamidoessigsäure, $C_6H_4(NH_2)CH(NH_2)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die vorhergehende Verbindung. Aus ihrer heissen, wässerigen Lösung wird sie durch Alkohol in mikroskopischen, flachen Nadeln gefällt, die unter Zersetzung bei 214° schmelzen. Sie bildet, wie die vorhergehenden Verbindungen, Salze mit Säuren sowohl, als mit Basen [2].

Dioxindol, $C_8H_7NO_2$, ist das Anhydrid der im freien Zustande nicht bekannten Orthoamidomandelsäure. Es wurde von Knop durch Reduction von Isatin erhalten, welcher es Hydridinsäure nannte [3], und dann von ihm und Baeyer weiter untersucht [4]. Um es darzustellen, kocht man eine mit etwas Salzsäure versetzte wässerige Lösung von Isatin mit Zinkstaub und zieht das Dioxindol mit Aether aus [5]. Es löst sich in zwölf Theilen kaltem und sechs Theilen kochendem Wasser und krystallisirt

[1] Beyer, Journ. prakt. Chem. [2] 31, 382. [2] Plöchl und Loë, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1179. [3] Journ. prakt. Chem. 97, 65. [4] Ann. Chem. Pharm. 140, 1. [5] Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1309.

daraus in zu Gruppen zusammengehäuften Nadeln oder gelben, durchsichtigen, rhombischen Prismen, die sich in 15 Theilen kaltem und 10 Theilen absolutem Alkohol lösen, aus welchem sie sich in blendend weissen, durchsichtigen Krystallen abscheiden. Es schmilzt bei 180° zu einer violetten Flüssigkeit und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen unter Bildung von Anilin. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung violett und giebt beim Kochen einen Niederschlag von derselben Farbe, welcher in Salzsäure löslich ist. Die wässerige Lösung des Dioxindols absorbirt an der Luft Sauerstoff unter Bildung von Isatin und Isatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_4$. Phosphorpentachlorid führt es in Chloroxindolchlorid (§. 478) über[1]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH(OH) \\ -NH- \end{matrix}\right\rangle CO + 2PCl_5 =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CCl \\ -N- \end{matrix}\right\rangle CCl + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Salzsaures Dioxindol, $C_8H_7NO_2.HCl$, bildet warzenförmige, leicht in Wasser lösliche Krusten.

Schwefelsaures Dioxindol, $C_8H_7NO_2.H_2SO_4 + H_2O$, erhält man durch Auflösen von Dioxindol in Schwefelsäure; Wasser fällt es in weissen Flocken, welche zu einer strahlig krystallinischen Masse eintrocknen.

Natriumdioxindol, $C_8H_6NO_2Na + 2H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Isatin, wobei es sich in kleinen Würfeln abscheidet, welche leicht in Wasser, weniger in Natronlauge löslich sind, und durch ein Gemisch von Alkohol und Aether in silberglänzenden Schüppchen gefällt werden.

Baryumdioxindol, $(C_8H_6NO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet sich auf Zusatz von Baryumchlorid zu der Lösung von Natriumdioxindol als krystallinischer Niederschlag, der aus verdünnten Lösungen in kleinen Würfeln krystallisirt.

Diese Verbindungen sind wohl Salze der Orthamidomandelsäure, welche, durch Säuren daraus frei gemacht, sofort in Wasser und Dioxindol zerfällt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH(OH)CO.OH \\ NH_2 \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH(OH) \\ -NH- \end{matrix}\right\rangle CO + H_2O.$$

Silberdioxindol, $C_8H_6NO_2Ag$, wird als ein weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man Ammoniak zu einer Lösung von Natriumoxindol und Silbernitrat setzt. Es ist ein unbeständiger Körper, welcher sich im feuchten Zustande unter Bildung von Benzaldehyd und metallischem Silber zersetzt und wahrscheinlich folgende Constitution hat:

1) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 458.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\ \\ -NAg-\end{matrix}\right\rangle CO.$$

(495) Acetyldioxindol, $C_8H_6N(CO.CH_3)O_2$, erhält man durch Erhitzen von Dioxindol mit Acetanhydrid auf 140°; es krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen Prismen, welche bei 127° schmelzen [1]).

Acetylorthoamidomandelsäure oder Acetylhydridinsäure, $C_6H_4(NH.CO.CH_3)(CH.OH)CO_2H$, entsteht, wenn man die vorhergehende Verbindung in Barytwasser löst:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.OH\\ \quad >CO\\ N.CO.CH_3\end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)CO.OH\\ \\ NH.CO.CH_3\end{matrix}\right. .$$

Man erhält sie auch, wenn man eine essigsaure Lösung von Acetylisatinsäure, $C_6H_4(NH.CO.CH_3)CO.CO_2H$, mit Natriumamalgam behandelt [2]). Sie krystallisirt in Nadeln, welche leicht in Wasser und Weingeist löslich sind, bei 142° schmelzen und bei weiterer Reduction mit Natriumamalgam, oder Jodwasserstoff und Phosphor in Essigsäure und Oxindol gespalten werden.

Nitrosodioxindol, $C_8H_6N(NO)O_2$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Dioxindol und krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, moosartig gekrümmten Nadeln, welche sehr spröde sind, bei 300° bis 310° schmelzen und bei 340° in weissen Nadeln sublimiren.

Ammoniumnitrosodioxindol, $2C_6H_5(NH_4)(NO)NO_2 + H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Blättern, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Baryumnitrosodioxindol, $C_6H_4Ba(NO)NO_2$, wird, wenn man die wässerige Lösung des Nitrosodioxindols mit Baryumchlorid versetzt als krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher in kochendem Wasser löslich ist.

Silbernitrosodioxindol, $C_6H_4Ag_2(NO)NO_2$, erhält man auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Ammoniaksalzes als gelblichweissen Niederschlag.

Das Nitrosodioxindol enthält zwei Wasserstoffatome, welche durch Metalle ersetzt werden können, und scheint eine Isonitrosoverbindung zu sein, deren Constitution durch eine der folgenden Formeln dargestellt wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}N.OH\\ \quad >CO\\ N\\ |\\ OH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}N.OH\\ \quad >C.OH.\\ N\diagdown O\end{matrix}\right.$$

[1]) Suida, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1326. [2]) Ibid. 11, 586.

Azodioxindol, $C_8H_6N_2O_2$, entsteht beim Kochen von Nitrosodioxindol mit verdünnter Kalilauge und Eisenvitriol und krystallisirt in weissen, glänzenden, prismatischen Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in Kalilauge und kochendem Alkohol löslich sind, bei 300° schmelzen, aber schon bei 260° in glänzenden, quadratischen Tafeln sublimiren. Setzt man Ammoniak zu seiner mit Silbernitrat versetzten Lösung, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Silberazodioxindol, $C_8H_4Ag_2N_2O_2$.

Azoxindol, $2C_8H_6N_2O + H_2O$, bildet sich, wenn man Nitrosodioxindol mit wenig Wasser und Natriumamalgam behandelt; es krystallisirt aus Weingeist in Würfeln, welche bei 140° wasserfrei werden und bei 220°, ohne zu schmelzen, in Blättchen sublimiren. Es enthält ein Wasserstoffatom, welches durch Metalle ersetzt werden kann.

Substitutionsproducte des Dioxindols erhielten Baeyer und Knop durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf seine wässerige Lösung:

Chlordioxindol, $C_8H_6ClNO_2$, gelbliche Nadeln,
Dichlordioxindol, $C_8H_5Cl_2NO_2$, schmutzig grüne Schüppchen,
Bromdioxindol, $C_8H_6BrNO_2$, hellgelbe Nadeln,
Dibromdioxindol, $C_8H_5Br_2NO_2$, dunkelrothe Nadeln.

(496) Orthooxymandelsäure, $C_6H_4(OH)CH(OH)CO_2H$, erhielt Plöschl, welcher sie Salicylglycolsäure nannte, indem er Salicylaldehyd mit Blausäure verband und das Product mit Salzsäure zersetzte. Sie entsteht auch durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Oxybenzoylameisensäure [1]) und wurde bis jetzt nur als Syrup erhalten; sie bildet aber Salze, welche krystallisiren [2]).

Methylparaoxymandelsäure, $C_6H_4(OCH_3)CH(OH)CO_2H$. Das Nitril derselben bildet sich beim Erhitzen von Anisaldehyd mit wässeriger Blausäure und ist ein krystallinischer, bei 63° schmelzender Körper. Durch Erhitzen mit Weingeist und Salzsäure erhält man die Säure, welche in eisartigen Gebilden, in denen kleine Nadeln zu erkennen sind, krystallisirt und bei 93° schmilzt [3]).

Methylendioxymandelsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH(OH)CO_2H$. Ihr Nitril entsteht beim Erwärmen von Piperonal (§. 385) mit Blausäure. Die daraus erhaltene Säure bildet körnige Krystalle, welche bei 152° bis 153° schmelzen; sie zersetzt leicht Carbonate, ist aber sehr unbeständig und verharzt beim Kochen der wässerigen Lösung [4]).

[1]) Baeyer und Fritsch, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 973. [2]) Ibid. **14**, 1317. [3]) Tiemann und Köhler, ibid. **14**, 1976. [4]) Lorenz, ibid. **14**, 794.

Benzoylmethylverbindungen.

Methylphenylketon, $CH_3.CO.C_6H_5$.

(497) Dasselbe, welches gewöhnlich Acetophenon genannt wird und das einfachste aromatische Ketonist, wurde zuerst von Friedel durch Destillation eines Gemisches von Calciumacetat und Calciumbenzoat dargestellt [1]), und Popow erhielt es durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzoylchlorid [2]). Es bildet sich auch leicht, wenn man ein Gemisch von Acetylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid erhitzt [3]) und entsteht, neben Benzoësäure, bei der Oxydation von Aethylbenzol mit einer Lösung von Chromtrioxid in Eisessig [4]). Ferner erhält man es, wenn man Phenylacetylen mit Schwefelsäure von 75 Procent zusammenschüttelt [5]):

$$C_6H_5.C{\equiv}CH + H_2O = C_6H_5.CO.CH_3.$$

Wirkt man mit Benzoylchlorid auf Natriumacetessigester ein, so entsteht Benzoylacetessigester, $CH_3.CO.CH(CO.C_6H_5)CO_2.C_2H_5$, welcher beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien der Hauptmenge nach in Essigsäure, Acetophenon, Kohlendioxid und Weingeist zerfällt [6]).

Acetophenon krystallisirt in grossen Blättern, welche bei 20·5° schmelzen [7]); es siedet bei 202° [8]) und riecht aromatisch, dem Bittermandelöl ähnlich. Von Chromsäurelösung wird es zu Benzoësäure oxydirt (Popow), und Wasserstoff im Entstehungszustande reducirt es, wie schon oben erwähnt, zu Methylphenylcarbinol. Nebenbei entsteht das Pinakon, $C_{16}H_{18}O_2$, welches später beschrieben wird.

Seine Wirkung auf den Organismus ist ähnlich dem des Chlorals, indem Dosen von 0·05 bis 0·15 g einen ruhigen Schlaf erzeugen; Dujardin-Beaumetz und Bardet haben es deshalb Hypnon genannt [9]). Es geht dabei in Hippursäure über, die mit dem Urin ausgeschieden wird. Beim längeren Gebrauch aber tritt ein Theil wieder in den Lungen aus und theilt dem Athem seinen Geruch mit.

Acetophenonacetoxim, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}{>}C{=}N.OH$, krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nädelchen, welche bei 59° schmelzen und in Weingeist, Aether, Aceton u. s. w. äusserst leicht löslich sind [10]).

1) Compt. rend. **45**, 1013. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 720. 3) Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [6] **1**, 507. 4) Friedel und Balsohn, Bull. Soc. chim. **32**, 616. 5) Friedel u. Balsohn, ibid. **35**, 55. 6) Bonné, Ann. Chem. Pharm. **187**, 1. 7) Städel u. Kleinschmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 836. 8) Fittig u. Wurster, Ann. Chem. Pharm. **195**, 160. 9) Compt. rend. **101**, 960 u. 1506; Bull. Therap. Jan. 15, 1886. 10) Janny, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2781.

Acetophenonphenylhydrazin, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}>C=N_2H.C_6H_5$, krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen, weissen Nadeln, die bei 105° schmelzen [1].

Parachloracetophenon, $C_6H_4Cl.CO.CH_3$, erhält man durch Erwärmen von Chlorbenzol mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. Es bildet Krystalle, welche bei 20° schmelzen, siedet bei 230° bis 231°, riecht ähnlich wie Acetophenon, aber zugleich an Pfeffer erinnernd, und wird von Kaliumpermanganat zu Parachlorbenzoësäure oxydirt [2].

Parajodacetophenon oder Acetyljodbenzol, $C_6H_4J.CO.CH_3$, wurde von Klinger aus der Amidoverbindung durch die Diazoreaction erhalten. Es krystallisirt aus Aether in Blättchen oder flachen Nadeln, welche bei 79° schmelzen. Bei der Oxydation liefert es Parajodbenzoësäure.

Orthonitroacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4.NO_2$, bildet sich, neben der Metaverbindung, beim Nitriren von Acetophenon [3]. Rein erhält man es, indem man mit Orthonitrobenzoylchlorid auf Natriumacetessigester einwirkt und das gebildete Aethylbenzoylacetoacetat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt [4]. Es ist ein gelbliches Oel, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und von Kaliumpermanganat zu Orthonitrobenzoësäure oxydirt wird (Engler).

Metanitroacetophenon wurde auch aus Metanitrobenzoylchlorid gewonnen (Gevekoht); man erhält es aber einfacher durch Nitriren des Ketons, welches bei guter Abkühlung nur diese Verbindung liefert [5]. Es ist ebenfalls mit Wasserdampf flüchtig und bildet schöne, farblose Nadeln, die bei 81° schmelzen und bei der Oxydation sich in Metanitrobenzoësäure verwandeln.

Paranitroacetophenon erhielt Drewsen durch Kochen von Paranitrophenylpropiolsäure, $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C.CO_2H$, mit Schwefelsäure von 75 Procent, wobei sie in Kohlendioxid und Paranitrophenylacetylen zerfällt, welches sich mit Wasser zu dem Keton verbindet [6]. Gevekoht stellte es dann aus Paranitrobenzoylchlorid dar. Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Prismen, welche bei 80° bis 81° schmelzen.

Orthoamidoacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4.NH_2$, erhält man durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, sowie durch Einwirkung von Schwefelsäure von 75 Procent auf Amidophenylacetylen, $C_6H_4(NH_2)C{\equiv}CH$ [7]. Es ist ein gelbliches Oel, welches unzersetzt flüchtig ist, in der Verdünnung süsslich, wenn concentrirt, stechend riecht; sein Geruch haftet ungemein lange an der Haut. Mit Säuren

[1] Reisenegger, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 662. [2] Gautier, Bull. Soc. chim. 43, 602. [3] Emmerling und Engler, ibid. 3, 886; Engler, ibid. 18, 2238. [4] Gevekoht, Ann. Chem. Pharm. 221, 323. [5] Buchka, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1714. [6] Ann. Chem. Pharm. 212, 159. [7] Baeyer und Blöm, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2153; 17, 963.

bildet es Salze; kocht man es mit Acetanhydrid, so bildet sich Acetorthoamidoacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4.NH(CO.CH_3)$, das aus Ligroïn in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 76° bis 77° schmelzen. Durch Einwirkung von Benzylylchlorid entsteht Benzylorthoamidoacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4.NH(CO.C_6H_5)$, welches in grossen, gelblichen Prismen krystallisirt und bei 79° bis 80° schmilzt. Als secundäre Base bildet dasselbe eine Nitrosoverbindung, die in langen, farblosen, bei 54° bis 55° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und beim Erwärmen mit Schwefelsäure sich unter Bildung von Indigo zersetzt [1]).

Aethylorthoamidoacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4.NH(C_2H_5)$, erhält man durch Erhitzen des Amidoketons mit Aethylbromid als gelbliches Oel, welches einen sehr charakteristischen, von dem des Amidoacetophenons ganz verschiedenen Geruch besitzt (Baeyer).

Metaamidoacetophenon entsteht durch Einwirkung von Zinn [2]) oder Zink [3]) und Salzsäure auf die entsprechende Nitroverbindung. Es ist in Weingeist löslich und krystallisirt in kleinen, kurzen, gelben Pyramiden, die bei 92° bis 93° schmelzen. Sein Hydrochlorat wird von Wasser theilweise zersetzt.

Paraamidoacetophenon erhielt Drewsen durch Reduction der Nitroverbindung, und Klinger, welcher es Acetylanilin nannte, fand, dass es sich auch bildet, wenn man zwei Theile Anilin, drei Theile Zinkchlorid und fünf Theile Acetanhydrid vier bis fünf Stunden zum Sieden erhitzt [4]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen, fächerförmig vereinigten Nadeln, welche bei 105° bis 106° schmelzen, siedet ohne Zersetzung bei 293° bis 295° und vereinigt sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Mit Acetanhydrid erhitzt, liefert es Acetorthoamidoacetophenon, das aus heissem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt und bei 166° bis 167° schmilzt.

Dimethylparaamidoacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, bildet sich, wenn man Paraamidoacetophenon mit Methyljodid erhitzt und krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Blättchen, welche bei 58° bis 59° schmelzen.

Acetophenonsulfonsäure, $CH_3.CO.C_6H_4.SO_3H$, entsteht beim längeren Erwärmen von Acetophenon mit concentrirter Schwefelsäure. Die durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalz abgeschiedene Sulfonsäure ist sehr hygroskopisch und bildet mit Phenylhydrazin eine Verbindung von folgender Constitution:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} CH_3 \\ N_2H.C_6H_5 \end{array}\right. \\ SO_3N_2H_4.C_6H_5 \end{array}\right. .$$

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 970. [2]) Buchka, loc. cit.; Engler, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 932. [3]) Hunnius, ibid. 10, 2009. [4]) Ibid. 18, 2687.

Dieselbe krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und wird beim Kochen mit Barytwasser in Phenylhydrazin und Baryumacetophenonsulfonat gespalten [1]).

(498) Paraoxyacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4.OH$, welches auch Acetylphenol genant wird, stellte Klinger ebenfalls mittelst der Diazoreaction dar, und Michael und Palmer erhielten es durch Erhitzen von Phenol mit Eisessig und Zinkchlorid:

$$CH_3.CO.OH + C_6H_5.OH = CH_3.CO.C_6H_4.OH + H_2O.$$

Es kystallisirt aus Weingeist in langen, prismatischen Nadeln oder kurzen Prismen, welche nicht in Wasser, aber in heisser Salzsäure löslich sind und bei 108° schmelzen [2]).

Paradioxyacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2$, oder Chinacetophenon, entsteht beim Erhitzen von zwei Theilen Hydrachinon mit drei Theilen Eisessig und drei Theilen Zinkchlorid auf 140° bis 150°. Es ist leicht in Weingeist und Aether löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in gelblich grünen, dendritischen, dem Salmiak ähnlichen Formen und schmilzt bei 202°. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid vorübergehend tiefblau gefärbt; in Alkalien löst es sich mit hellgelber Farbe, die an der Luft in Braun übergeht. Wie Hydrochinon reducirt es Fehling's Lösung [3]).

Metadioxyacetophenon oder Resacetophenon wird der vorhergehenden Verbindung analog aus Resorcin erhalten und krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in farblosen, rhombischen Blättchen oder Nadeln, welche bei 142° schmelzen. Die verdünnte wässerige Lösung wird von Eisenchlorid weinroth gefärbt. Erhitzt man es mit Acetanhydrid, so entsteht das Monacetat, $CH_3.CO.C_6H_3(OH)O.C_2H_3O$, welches aus Weingeist in feinen Nadeln krystallisirt, bei 72° schmilzt und bei 303° siedet. Das Diacetat konnte nicht erhalten werden.

Methylresacetophenon oder Paeonol, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CO.CH_3$, findet sich bis zu drei bis vier Procent in der aromatischen Wurzel von *Paeonia Mutan* aus Japan und verflüchtigt sich bei der Destillation mit Wasserdampf in feinen, bei 47° schmelzenden Nadeln [4]).

Nitroresacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$, entsteht durch Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf das Keton und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, gelblichen Nadeln, die bei 142° schmelzen [5]). Von Zinn und Salzsäure wird es zu Amidoresacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_2(NH_2)(OH)_2$, reducirt, dessen Hydrochlorat in glänzenden Prismen krystallisirt [6]).

[1]) Krekeler, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2623. [2]) Amer. Chem. Journ. 7, 277. [3]) Nencki u. Schmid, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 556. [4]) W. Will, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1776. [5]) Nencki und Sieber, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 147. [6]) Ibid. [3] **23**, 537.

Trioxyacetophenon oder Gallacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_2(OH)_3$, wurde von Nencki und Sieber aus Pyrogallol und Essigsäure gewonnen und krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 168° schmelzen. Seine alkalische Lösung färbt sich an der Luft bald gelb und dann braun.

Beim weiteren Erhitzen dieser sowie der vorhergehenden Verbindung mit Essigsäure und Zinkchlorid entstehen Farbstoffe, welche später beschrieben werden.

Benzoylmethylalkohol, $C_6H_5.CO.CH_2.OH$.

(499) Diese Verbindung erhielt Gräbe zuerst aus dem Chlorid und nannte sie Acetylbenzolalkohol [1]). Hunaeus und Zincke stellten dann das Benzoylcarbinol durch Oxydation von Styrolenalkohol mit Salpetersäure dar [2]) und Hunnius, welcher es Acetophenonalkohol nannte, gewann es aus seinem Bromid [3]).

Benzoylmethylalkohol krystallisirt aus Weingeist oder Aether in grossen, glänzenden, scheinbar monoklinen, sechsseitigen Tafeln und aus Ligroïn in Prismen oder dicken Blättern, welche bei 85·5° bis 86° schmelzen. Aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist erhält man wasserhaltige, grosse, glänzende Blättchen, die wahrscheinlich die Formel $C_6H_5C(OH)_2CH_2.OH$ haben, bei 73° bis 74° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen Wasser abgeben, wobei sie sich jedoch leicht, unter Bildung von Bittermandelöl und einem sehr flüchtigen, stechend riechenden Körper, der wohl Formaldehyd ist, zersetzen.

Benzoylmethylalkohol verbindet sich als Keton mit den sauren Alkalisulfiten; er reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling's Lösung, wobei sich, neben Benzaldehyd, Benzoësäure und Benzoylameisensäure, hauptsächlich Mandelsäure bildet [4]).

Dieselbe entsteht wohl nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + O = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CO.OH \end{array} + H_2O.$$

Benzoylmethylchlorid, $C_6H_5.CO.CH_2Cl$, erhielt Gräbe durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Acetophenon und nannte es Chloracetylbenzol. Städel untersuchte es dann genauer [5]). Es ist leicht in Weingeist, Aether u. s. w. löslich und krystallisirt in dicken, rhombischen Tafeln, welche bei 58° bis 59° schmelzen und angenehm aromatisch

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 34. [2]) Ibid. 10, 1486; Zincke, Ann. Chem. Pharm. 216, 306. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2006. [4]) Breuer und Zincke, ibid. 13, 635. [5]) Ibid. 10, 1830.

riechen. Es siedet bei 244° bis 245° und giebt einen Dampf, der im hohen Grade zu Thränen reizt.

Benzoylmethylbromid, $C_6H_5.CO.CH_2Br$, erhielten Emmerling und Engler durch Einwirkung von Brom auf Acetophenon und nannten es Bromacetophenon[1]). Um es darzustellen, setzt man allmälig ein Molecül Brom zu einem Molecül in Schwefelkohlenstoff gelöstem Acetophenon (Hunnius) und leitet zugleich trockenes Kohlendioxid durch, um Bromwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zu entfernen (Städel und Kleinschmidt). Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in rhombischen Prismen und aus Aether in prachtvollen Tafeln, die anscheinend isomorph mit dem Chlorid sind[2]) und bei 50° schmelzen. Ihr Dampf reizt stark zu Thränen.

Orthonitrobenzoylmethylbromid, $C_6H_4(NO_2)CO.CH_2Br$, entsteht, wenn man gleiche Molecüle Brom und Orthonitroacetophenon in Eisessig gelöst zusammenbringt. Es krystallisirt aus Ligroïn in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 55° bis 56° schmelzen, bitter schmecken und äusserst heftig zu Thränen reizen[3]).

Metanitrobenzoylmethylbromid erhält man durch Nitriren des Bromids. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen Nadeln, schmilzt bei 96° und wird von Kaliumpermanganat zu Metanitrobenzoësäure oxydirt (Hunnius).

Benzoylmethylacetat, $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_2H_3O$, bildet sich beim Erhitzen des Chlorids (Gräbe) oder Bromids (Hunnius) mit Weingeist und Kaliumacetat, sowie des Alkohols mit Acetanhydrid (Hunaeus und Zincke). Es ist leicht in Weingeist, Aether und Ligroïn löslich, aus dem es in glänzenden, rhombischen, bei 49° bis 49·5° schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Benzoylmethylbenzoat, $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_7H_5O$, krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen Tafeln, die häufig zu flachen Nadeln zusammengereiht sind und bei 117° bis 117·5° schmelzen.

Benzoylmethylphenyläther, $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_5$, erhält man durch Kochen des Bromids mit einer alkalischen Phenollösung. Er krystallisirt aus Weingeist in Prismen, die bei 72° schmelzen, und von Natronlauge nicht zersetzt werden. Schmilzt man ihn aber mit Aetzkali, so zerfällt er in Phenol und Acetophenon, das zum Theil zu Benzoësäure oxydirt wird[4]).

(500) Benzoylmethylenverbindungen entstehen, wenn im Methyl des Acetophenons zwei Wasserstoffatome ersetzt werden.

Benzoylmethylenchlorid, $C_6H_5.CO.CHCl_2$, bildet sich, wenn

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 148. [2]) Städel, ibid. 16, 22; derselbe hat für das Radical Benzoylmethyl den Namen Phenacyl vorgeschlagen. [3]) Gevekoth, Ann. Chem. Pharm. 221, 323. [4]) Möhlau, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2497.

man Aluminiumchlorid allmälig zu einer kochenden Mischung von Benzol und Dichloracetaldehyd fügt und ist eine nach Pfeffer riechende und sehr scharf schmeckende Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung bei 247° bis 248° siedet [1]).

Benzoylmethylenbromid, $C_6H_5.CO.CHBr_2$. Diese, gewöhnlich Dibromacetophenon genannte Verbindung, erhält man am besten, indem man allmälig die berechnete Menge Brom zu dem in Eisessig gelösten Acetophenon setzt, dann auf 65° bis 70° erwärmt und die Lösung in kaltes Wasser giesst. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther [2]). Es bildet rhombische Tafeln (Fittig und Wurster), welche bei 36° bis 37° schmelzen. Kaliumpermanganat oxydirt es zu Benzoësäure (Hunnius), und Ammoniak zerlegt es zum Theil in Benzamid und Methylenbromid, während ein anderer in Isoindileucin, $C_{16}H_{12}N_2O$, verwandelt wird, das später zu beschreiben ist.

Orthonitrobenzoylmethylenbromid, $C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$, erhielt Gevekoth durch Bromiren des Orthonitroacetophenons. Es krystallisirt aus Ligroïn in kleinen Prismen, welche bei 85° bis 86° schmelzen, bitter schmecken, aufs Heftigste zu Thränen reizen, und wie Orthonitrobenzoylmethylbromid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniumsulfid in Indigo übergehen.

Metanitrobenzoylmethylenbromid bildet sich durch Nitriren des Dibromids und Bromiren von Metanitrobenzoylmethylbromid. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelblichen Tafeln, welche bei 59° schmelzen (Engler und Hassenkamp).

(501) Isoindol, $C_{16}H_{14}N_2$, entsteht beim Kochen von Benzoylmethylchlorid mit wässerigem [3]) oder des Acetats mit weingeistigem Ammoniak. Am besten aber erhält man es, wenn man das Bromid mit letzterem in der Kälte stehen lässt [4]):

$$2\,C_6H_5.CO.CH_2Br + 2\,NH_3 = C_{16}H_{14}N_2 + 2\,H_2O + 2\,HBr.$$

Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus heissem Weingeist oder Eisessig in Blättchen, Nadeln oder Prismen, die in allen möglichen Farben von Grün, Gelbgrün, Gelb und vom tiefsten Roth bis Indigoblau erscheinen, was auf Pleochroismus beruht; grössere Krystalle, gegen das Licht gehalten und um ihre Axe gedreht, zeigen oft dieses vollständige Farbenspiel. Es schmilzt bei 194° bis 195°, löst sich in heisser concentrirter Salzsäure und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Aus schmelzendem Aetzkali und schwach glühendem Kalk sublimirt es fast vollständig aus, und von Aethyljodid, Acetylchlorid und Acetanhydrid wird es beim Erhitzen nicht angegriffen; aber Jodwasserstoff verwandelt es in eine bei 125° schmelzende Base.

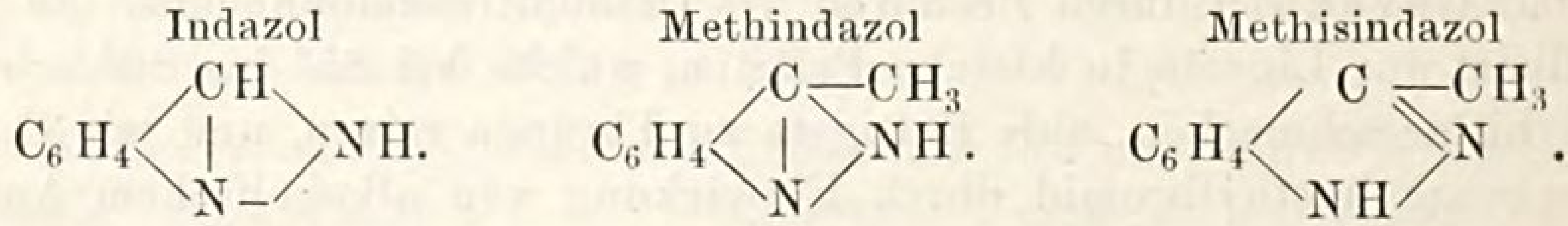
[1]) Gautier, Compt. rend. 102, 812. [2]) Engler und Hassenkamp, ibid. 18, 2240. [3]) Städel und Rügheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 563; Städel, ibid. 10, 1832; Städel und Kleinschmidt, ibid. 11, 1744. [4]) Ibid. 13, 836.

Den Namen Isoindol erhielt diese Verbindung, weil man glaubte, sie sei isomer mit Indol, C_8H_7N (§. 486), bis V. Meyer und Treadwell fanden, dass die Formel verdoppelt werden muss, da sie die Dampfdichte zu 7·91 bis 7·99 bestimmten [1]).

Phenylisoindol, $C_{16}H_{12}(C_6H_5)_2N_2$, bildet sich beim Kochen von Benzoylmethylbromid mit überschüssigem Anilin. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt am schönsten aus Schwefelkohlenstoff in glänzenden Blättchen, welche bei 181° schmelzen und leicht sublimiren. Von schmelzendem Natron oder glühendem Kalk wird es ebenfalls nicht angegriffen. Seine Dampfdichte 13·33 entspricht obiger Formel, weshalb es auch Diphenyldiisoindol genannt wird [2]).

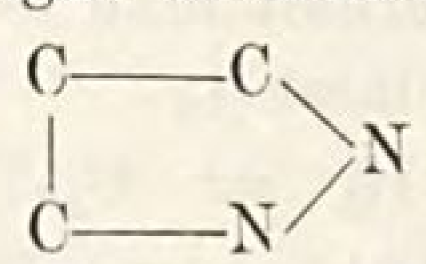
Indazolgruppe.

Indazol — Methindazol — Methisindazol



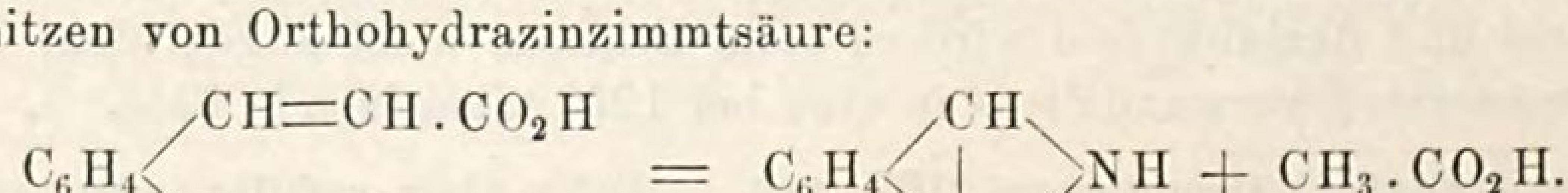
(502) Das Indazol, welches sieben Kohlenstoffatome enthält, wird hier mit seinen Homologen beschrieben, da diese durch einfache Reactionen aus Orthoamidoacetophenon erhalten werden.

E. Fischer, welcher diese Verbindungen in Gemeinschaft mit Kuzel [3]) und Tafel [4]) untersucht hat, nennt die zwei letzteren Methylindazol und Methylisindazol. Um die Derivate, welche entstehen, indem der Imidwasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt wird, zu unterscheiden, bezeichnet er den „fünfgliedrigen stickstoffhaltigen Ring“:



mit dem Symbol Iz, und benutzt zur Unterscheidung der Stellung die arabischen Ziffern so, dass die Zählung mit dem am Benzolkern gebundenen Stickstoffatom beginnt. Das Aethylindazol wird von ihm Iz-2-Aethylindazol genannt, und das Methindazol bezeichnet er mit Iz-3-Methylindazol, während Aethylmethisindazol den Namen Iz-1-Aethyl-Iz-3-Methylisindazol erhält.

Indazol, $C_7H_6N_2$, welches seinen Namen wegen seiner Verwandtschaft mit Indol, C_8H_7N, erhalten hat, bildet sich, neben Essigsäure, beim Erhitzen von Orthohydrazinzimmtsäure:



[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 342. [2]) Möhlau, ibid. **14**, 173; **15**, 2480.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **221**, 261. [4]) Ibid. **227**, 303.

Es ist in Weingeist und heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 146·5° schmelzen, aber schon bei 100° rasch sublimiren; beim Erhitzen verbreitet es einen süsslichen, an den des Resorcins erinnernden Geruch. Es siedet bei 269° bis 270° und scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen, gut ausgebildeten Krystallen ab. Mit Säuren bildet es Salze, welche durch Wasser zersetzt werden; es vereinigt sich auch mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid zu krystallinischen Verbindungen.

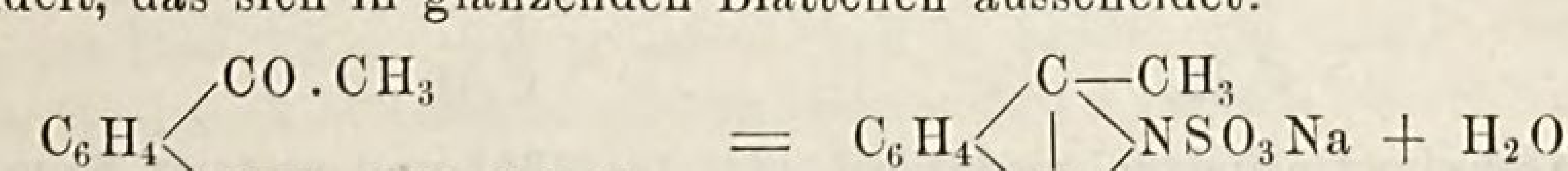
Aethylindazol, $C_7H_5N_2C_2H_5$, entsteht beim Erhitzen von Indazol mit Aethyljodid und ist eine bräunliche, ölige Flüssigkeit, die wie Indazol riecht und Salze bildet, welche etwas beständiger als die des letzteren sind.

Nitrosoindazol, $C_7H_5N_2(NO)$, erhält man auf Zusatz von Natriumnitrit zu einer schwach sauren, abgekühlten Lösung von Indazol in gelben Nädelchen, welche aus warmem Ligroïn in goldgelben, spiessigen Nadeln krystallisiren, die bei 73° bis 74° schmelzen.

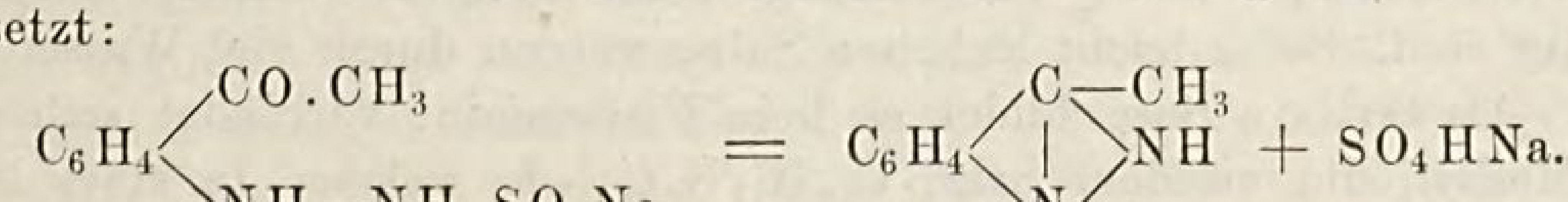
Bromindazol, $C_7H_5BrN_2$, bildet sich durch Erhitzen von Bromindazolcarbonsäure, $C_7H_4BrN_2(CO_2H)$, mit Wasser auf 200°. Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, dünnen Nadeln, welche bei 124° schmelzen.

Dibromindazol, $C_7H_4Br_2N_2$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Indazol, Bromindazol und Bromindazolcarbonsäure. Aus der letzteren Bildungsweise wird es wahrscheinlich, dass ein Bromatom in der Seitenkette enthalten ist. Es ist nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist u. s. w. löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 239° bis 240° schmelzen und bei wenig höherer Temperatur sublimiren.

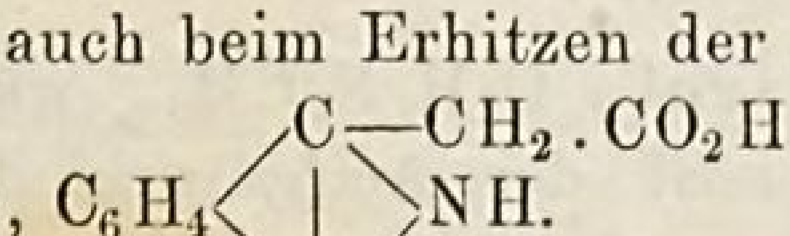
(503) Methindazol, $C_8H_8N_2$, bildet sich, wenn man Orthamidoacetophenon in ein Diazosalz verwandelt und Natriumsulfit zu dessen Lösung setzt, wobei Natriumhydrazinacetophenonsulfonat entsteht, welches sich bald in Natriummethindazolsulfonat verwandelt, das sich in glänzenden Blättchen ausscheidet:



Beide Salze werden durch Salzsäure unter Bildung von Methindazol zersetzt:



Dasselbe entsteht auch beim Erhitzen der später zu beschreibenden

Indazolessigsäure, 

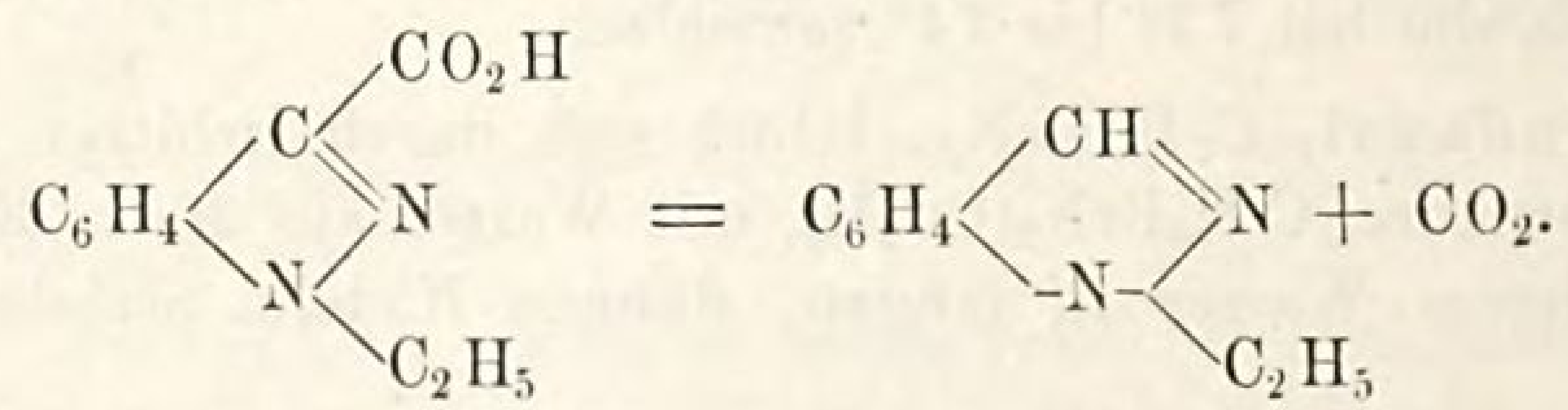
Es ist leicht in Weingeist, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, aus welchem es in langen, dünnen Nadeln krystallisirt, die sich bald röthlich färben, bei 113° schmelzen und leicht sublimiren. Es siedet bei 280° bis 281° und riecht dem Indazol ähnlich; seine Salze sind beständiger, als die des letzteren; es verbindet sich auch mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid.

Methylmethindazol, $C_8H_7N_2CH_3$, entsteht beim Erhitzen von Methindazol mit Methyljodid und krystallisirt in bei 79° bis 80° schmelzenden Blättchen.

Aethylmethindazol, $C_8H_7N_2C_2H_5$, ist eine ölige, mit Wasserdampf flüchtige Flüssigkeit, deren Geruch an Chinolin erinnert.

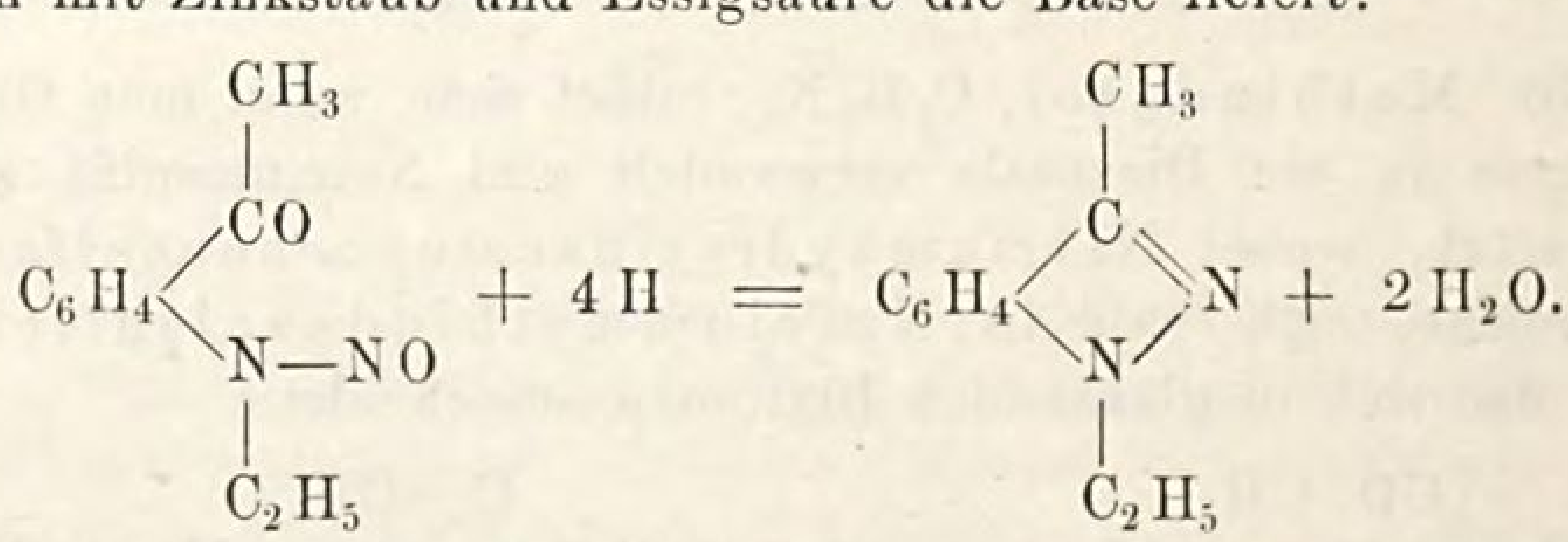
Nitrosomethindazol, $C_8H_7N_2(NO)$, krystallisirt aus Ligroïn in gelben, bei 60·5° schmelzenden Nädelchen.

Aethylbromisindazol, $C_9H_9BrN_2$, entsteht bei der Destillation von Aethylbromisindazolcarbonsäure:



Es bildet eine weiche, bei 48° schmelzende Krystallmasse.

Aethylmethisindazol, $C_{10}H_{12}N_2$, wurde zuerst durch Erhitzen von Aethylisindazolessigsäure, $C_7H_4N_2(C_2H_5)CH_2 . CO_2H$, erhalten und dann aus Orthamidoacetophenon dargestellt, welches beim Erhitzen mit Aethyljodid in Aethylamidoacetophenon übergeht, dessen Nitrosamin durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die Base liefert:



Aethylmethisindazol siedet bei 234° bis 235° und erstarrt beim Erkalten zu Blättern, welche bei 30° schmelzen, beissend schmecken und mit Wasserdampf unter Verbreitung eines sehr stechenden Geruches flüchtig sind. Seine leicht löslichen Salze werden durch viel Wasser zersetzt. Als tertiäre Base bildet es kein Nitrosamin, verbindet sich aber mit Methyljodid zu dem Salz, $C_{10}H_{12}N_2CH_3J$, welches in stark lichtbrechenden Nadeln krystallisirt.

Methylmethisindazol, $C_8H_7N_2CH_3$, wurde aus Methylamidoacetophenon erhalten; es ist der Aethylverbindung sehr ähnlich und schmilzt bei 36·5°.

Benzoylformylverbindungen.

(504) Benzoylameisensäure, $C_6H_5.CO.CO_2H$. Das Nitril dieser Säure wurde schon von Liebig und Wöhler durch Destillation von Benzoylchlorid mit Quecksilbercyanid erhalten und Cyanbenzoyl, $C_6H_5.CO.CN$, genannt [1]). Wie sie fanden, wird es durch Erhitzen mit Kalilauge in Kaliumcyanid und Kaliumbenzoat gespalten. Kolbe schien es doch immerhin möglich, dass sich neben diesen auch noch die entsprechende Säure bilden werde; er veranlasste deshalb Strecker, das Cyanbenzoyl in dieser Richtung zu untersuchen, welcher aber ebenfalls nur Blausäure und Benzoësäure erhielt [2]). Dieselben Producte beobachtete Claisen, als er das Nitril mit Salzsäure erhitzte. Als er aber das Gemisch in der Kälte stehen liess, bildete sich die erwartete Benzoylameisensäure [3]).

Dieselbe, welche auch Phenylglyoxylsäure genannt wird, entsteht ferner durch Oxydation des Benzoylcarbinols und der Mandelsäure mit verdünnter Salpetersäure [4]) oder Kaliumpermanganat [5]), und ihr Aethylester bildet sich, wenn man Aethyloxalylchlorid mit Quecksilberphenyl erhitzt [6]):

$$Hg\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} + \begin{matrix} COCl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} = Hg\begin{cases} Cl \\ C_6H_5 \end{cases} + \begin{matrix} CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} .$$

Benzoylameisensäure ist in Wasser sehr leicht löslich und wird demselben durch Aether entzogen. Beim Verdunsten bleibt sie als dicke, ölige Flüssigkeit zurück, in welcher Form sie auch durch Säuren aus den concentrirten Lösungen ihrer Salze abgeschieden wird. Dieselbe, welche wohl analog der Glyoxylsäure und Mesoxalsäure die Constitution $C_6H_5.C(OH)_2CO_2H$ hat, erstarrt im Exsiccator zu einer strahligen oder prismatisch krystallinischen Masse, die bei 65^0 bis 66^0 schmilzt und bei der Destillation zum grössten Theil in Kohlenoxid und Benzoësäure, zum Theil auch in Kohlendioxid und Benzaldehyd zerfällt. Durch Natriumamalgam und Wasser wird sie in Mandelsäure, und durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor in Phenylessigsäure verwandelt. Von kochender verdünnter Salpetersäure wird sie nur langsam zu Benzoësäure oxydirt. Fügt man Schwefelsäure zu ihrer Lösung in thiophenhaltigem Benzol, so entsteht eine tiefrothe Färbung, welche bald in ein intensives Blauviolett übergeht. Setzt man Wasser zu, so geht der ge-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 3, 267. [2]) Ibid. 90, 62. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 429; Hübner und Buchka, ibid. 10, 479; Buchka, ibid. 20, 395. [4]) Hunaeus u. Zincke, ibid. 10, 1486. [5]) Meyer u. Baur, Ann. Chem. Pharm. 220, 37. [6]) Claissen und Morley, ibid. 11, 1596.

bildete Körper mit carmoisinrother Farbe in das aufschwimmende Benzol über. Ihre Ester, Amide und das Nitril geben dieselbe Reaction [1]).

Bringt man die Säure mit Phenylhydrazin in verdünnter salzsaurer Lösung zusammen, so scheidet sich Phenylhydrazinbenzoylameisensäure, $C_6H_5(CN_2H.C_6H_5)CO_2H$, als gelber, voluminöser Niederschlag aus. Auf diese Weise kann man sie leicht selbst in sehr verdünnten Lösungen erkennen [2]).

Die Salze der Benzoylameisensäure krystallisiren meistens gut, und sind in Wasser löslich, am schwersten das Baryum-, Blei-, Silber- und Mercurosalz.

Die Ester erhält man am besten, indem man das Nitril in dem betreffenden Alkohol löst und die Lösung in einer Kältemischung mit Chlorwasserstoff sättigt. Sie sind angenehm riechende Flüssigkeiten, welche als Ketone mit saurem Natriumsulfit krystallisirte Verbindungen bilden [3]).

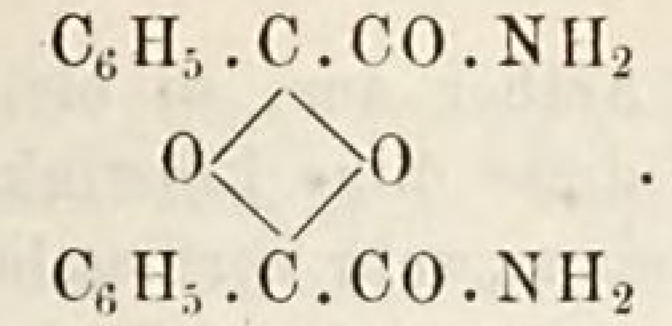
	Siedepunkt
Methylbenzoylformiat, $C_6H_5.CO.CO_2.CH_3$	246⁰ bis 248⁰
Aethylbenzoylformiat, $C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5$	256⁰ „ 257⁰

Die Homologen sieden nur unter vermindertem Druck ohne Zersetzung.

Benzoylformamid, $C_6H_5.CO.CO.NH_2$, entsteht, neben der Säure, durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Nitril und krystallisirt aus heissem Wasser in der Benzoësäure ähnlichen Blättern oder in flachen Prismen, welche bei 90^0 bis 91^0 schmelzen, und fast ohne Zersetzung destilliren. Es ist leicht in Weingeist, Aether und verdünnten Alkalien löslich und wird aus letzteren als Hydrat, $C_6H_5.CO.CO.NH_2 + H_2O$, gefällt, welches mikroskopische, klare, glänzende, quadratische Prismen bildet, die in Aether und kaltem Wasser fast unlöslich sind, bei 64^0 bis 65^0 schmelzen und Wasser abgeben. Aus mässig warmem Wasser krystallisirt es unverändert aus; aus siedendem aber scheidet sich die wasserfreie Verbindung ab, und dieses findet auch statt, wenn man seine alkoholische Lösung verdunsten lässt. Demselben kommt wohl die Constitution $C_6H_5C(OH)_2CO.NH_2$ zu.

Tropft man seine alkalische Lösung in überschüssige Salzsäure, so scheidet sich eine isomere oder wahrscheinlich polymere Verbindung als Pulver aus, welches aus Weingeist in Prismen krystallisirt, die bei 134^0 bis 135^0 schmelzen und, wenn kurze Zeit auf diese Temperatur erhitzt, erst bei etwa 80^0 bis 90^0 erstarren, indem sich wieder das normale Amid bildet, was auch beim Kochen mit Wasser stattfindet. Dieser Körper hat vielleicht folgende Constitution [4]):

[1]) Claisen, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1505. [2]) Elbers, Ann. Chem. Pharm. **227**, 340. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 626. [4]) Claisen, ibid. **10**, 1498; **12**, 632.



Dieselbe kann aber auch ähnlich der des Paraldehyds sein (Bd. III, §. 304).

Isonitrosophenylessigsäure, $C_6H_5.C(N.OH)CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylameisensäure und ist eine krystallinische Masse, welche leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist, schwach aromatisch riecht und bei 127° bis 128° schmilzt. Von Zinn und Salzsäure wird sie in Amidophenylessigsäure verwandelt [1]).

Aethylisonitrosophenylacetat, $C_6H_5.C(NOH)CO.OC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylbenzoylformiat und krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 112° bis 113° schmelzen [2]).

(505) Benzoylformonitril, $C_6H_5.CO.CN$, wird, wie erwähnt, durch Destillation von Benzoylchlorid mit Quecksilbercyanid erhalten. Um es vom letzteren zu befreien, muss es mit warmem Wasser gewaschen werden, bis dieses von Schwefelwasserstoff nicht mehr geschwärzt wird. Wöhler und Liebig beschreiben es als eine Flüssigkeit, welche stechend, stark zu Thränen reizend, zugleich aber auch an Zimmtöl erinnernd riecht und beissend süsslich, hinterher wie Blausäure schmeckt. Wie aber Strecker fand, erstarrt es nach einiger Zeit krystallinisch [3]) und bildet prachtvolle, lange, durchsichtige asymmetrische Prismen [4]), welche bei 33° bis 34° schmelzen.

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure geht es in Benzaldehyd und Blausäure über [5]), Alkalien spalten es in letztere und Benzoësäure, und Hydroxylamin verwandelt es in Dibenzhydroxamsäure (§. 613). In diesen Reactionen verhält es sich demnach ganz wie Benzoylchlorid (Müller). Bringt man Zinkäthyl zu seiner ätherischen Lösung, so entstehen Zinkcyanid, Benzoësäure, Aethylphenylketon, $C_2H_5.CO.C_6H_5$, und eine kleine Menge von Benzcyanidin, $C_{24}H_{19}NO_2$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 123° bis 124° schmelzen [6]).

Phenyldichloressigsäure, $C_6H_5.CCl_2.CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Phenylchloressigsäure im Sonnenlicht [7]), und ihr Aethylester entsteht durch Behandlung von Aethylbenzoylformiat mit Phosphorchlorid. Derselbe wird durch alkoholisches Kali leicht verseift, wobei das in Prismen krystallisirende Kaliumsalz entsteht, das in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich ist. Setzt man Salzsäure zur wässerigen

1) Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1617. 2) Gabriel, ibid. 16, 517. 3) Ann. Chem. Pharm. 90, 62. 4) Bodewig, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 626. 5) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 98, 344. 6) Frankland u. Louis, Journ. Chem. Soc. 1880, 1, 742. 7) Radziszewski, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 209.

Lösung und schüttelt mit Aether aus, so bleibt beim Verdunsten desselben die freie Säure als dicke ölige Flüssigkeit, welche nach langem Stehen im Exsiccator zu kleinen, sehr zerfliesslichen Tafeln oder Würfeln erstarrt [1]).

Aethylphenyldichloracetat, $C_6H_5.CCl_2.CO_2.C_2H_5$, ist eine schwere, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 263⁰ bis 266⁰ siedet.

Phenyldichloracetonitril, $C_6H_5.CCl_2.CN$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzoylformonitril und ist eine wasserhelle, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 223⁰ bis 224⁰ siedet und von Kalilauge in Kaliumbenzoat, Cyanid und Chlorid zerlegt wird [2]).

Metanitrobenzoylameisensäure, $C_6H_4(NO_2)CO.CO_2H$, wurde aus dem unten erwähnten Amid erhalten, indem man seine ziemlich verdünnte, alkalische Lösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruchs erwärmte. Nach Zusatz von Salzsäure wurde mit Aether ausgezogen und die Lösung verdunstet, wobei die Säure als gelblicher, zähflüssiger Syrup zurückblieb, welcher im Exsiccator allmälig zu kleinen, kurzen Prismen erstarrte. Dieselben schmelzen bei 77⁰ bis 78⁰, sind leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmecken, wie auch die Salze, stark bitter und geben mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure dieselbe Reaction wie die Benzoylameisensäure [3]).

Metanitrobenzoylformamid, $C_6H_4(NO_2)CO.CO.NH_2$, entsteht, neben viel Metanitrobenzoësäure, wenn man ein Gemisch von gleichen Theilen Benzoylformamid und Salpeter in zehn Theile auf — 10⁰ abgekühlte Schwefelsäure einträgt [4]), und bildet sich auch durch Einwirkung von höchst concentrirter, kalter Salzsäure auf das Nitril. Es ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem ziemlich löslich und krystallisirt daraus in weissen oder gelblichen, schmalen Prismen, welche bei 151⁰ bis 152⁰ schmelzen.

Metanitrobenzoylformonitril, $C_6H_4(NO_2)CO.CN$, erhält man am besten durch Destillation von Metanitrobenzoylchlorid mit Quecksilbercyanid unter vermindertem Druck (Claisen und Thompson). Es bildet sich auch in kleiner Menge, neben viel Metanitrobenzoësäure, wenn man ein Gemisch von Benzoylformonitril und Salpeter in abgekühlte Schwefelsäure einträgt (Thompson) und ist eine hellgelbe, dicke, schwach, dem Benzoylformonitril ähnlich riechende Flüssigkeit, die unter 142 bis 147 mm Druck bei 230⁰ bis 231·5⁰ siedet und bei — 17⁰ nicht erstarrt. In concentrirter Kalilauge löst es sich unter Bildung von Blausäure und Metanitrobenzoësäure.

[1]) Claisen, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 630. [2]) Ibid. 12, 626.
[3]) Claisen u. Thompson, ibid. 12, 1942. [4]) Thompson, ibid. 14, 1185.

Orthonitrobenzoylameisensäure, $C_6H_4(NO_2)CO.CO_2H$, gewinnt man aus ihrem Amid analog der Metasäure; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie sich aus der alkalischen Lösung als schwach gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel ab. In mässig warmem Wasser löst sie sich, wie es scheint, in jedem Verhältniss und krystallisirt daraus, oft erst nach längerem Stehen, in langen, haarfeinen, stark glänzenden Prismen, welche wohl die Formel $C_6H_4(NO_2)C(OH)_2CO_2H$ haben und bei 46° bis 47° schmelzen. Im Exsiccator verlieren sie Wasser und schmelzen dann unter Zersetzung bei 122° bis 123°[1]).

Orthonitrobenzoylformamid, $C_6H_4(NO_2)CO.CO.NH_2$, entsteht durch Einwirkung von kalter, rauchender Salzsäure auf das Nitril und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen Prismen, welche bei 189° schmelzen.

Orthonitrobenzoylformonitril, $C_6H_4(NO_2)CO.CN$, bildet sich durch Erhitzen von Orthonitrobenzoylchlorid mit Silbercyanid auf 100° und krystallisirt aus heissem Petroleumäther in weissen, schönen, stark glänzenden Prismen, welche bei 54° schmelzen[2]).

Orthoxybenzoylameisensäure, $C_6H_4(OH)CO.CO_2H$, wurde durch die Diazoreaction aus Isatinsäure (§. 507) erhalten. Sie krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in concentrisch concentrirten Nadeln, welche bei 43° bis 44° schmelzen und durch Wasser und Natriumamalgam in Orthooxymandelsäure (§. 496) übergehen[3]).

Veratroylcarbonsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO.CO_2H$, bildet sich, neben Veratrumsäure (§. 389), bei der Oxydation von Methyleugenol, $C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_5$, mit Kaliumpermanganat. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist und krystallisirt aus wasserfreiem Benzol in feinen Nadeln, welche bei 138° bis 139° schmelzen, während in Gegenwart von Wasser sich durchsichtige Tafeln bilden, welche an der Luft verwittern. Durch weitere Oxydation geht sie in Veratrumsäure und beim Schmelzen mit Aetzkali in Protocatechusäure über[4]).

Metamidobenzoylameisensäure, $C_6H_4(NH_2)CO.CO_2H$, bildet sich durch Reduction der Nitrosäure mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus siedendem in stark glänzenden Nadeln oder Prismen, die in Weingeist und Aether fast unlöslich sind und sich beim Erhitzen zersetzen. Das Hydrochlorat krystallisirt in concentrisch gruppirten, flachen Prismen. Vermischt man die Säure mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure, so giebt sie ebenfalls die schon öfters erwähnte, charakteristische Reaction (Claisen und Thompson).

[1]) Claisen und Shadwell, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1945. [2]) Ibid. 12, 350. [3]) Baeyer und Fritsch, ibid. 17, 973. [4]) Tiemann und Matsmoto, ibid. 11, 141.

Isatin, $C_8H_5NO_2$.

(506) Diese Verbindung, deren Namen von *Isatis tinctoria*, dem Waid oder der europäischen Indigopflanze, abgeleitet ist, wurde 1841 gleichzeitig von Erdmann und Laurent entdeckt. Ersterer erhielt es durch Erwärmen von Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, mit einer verdünnten Chromsäurelösung [1]), und letzterer zeigte, dass man auch statt derselben Salpetersäure anwenden kann [2]). Sie fanden, dass es durch Einwirkung von Alkalien in Isatinsäure, $C_8H_7NO_3$, übergeht und mit Chlor und Brom Substitutionsproducte liefert, welche Erdmann schon vorher aus Indigo erhalten hatte [3]).

Hofmann beobachtete dann, dass Isatin beim Schmelzen mit Aetzkali in Anilin übergeht:

$$C_8H_5NO_2 + 4KOH = C_6H_7N + 2K_2CO_3 + H_2.$$

Auf dieselbe Weise erhielt er aus den Substitutionsproducten des Isatins die substituirten Aniline, deren Entdeckung für die Entwickelung der Substitutionstheorie von der grössten Bedeutung war (Bd. III, S. 15). Derselbe fand ferner, dass verdünnte Salpetersäure das Isatin zu Nitrosalicylsäure oxydirt, welche schon früher aus Indigo erhalten wurde (§. 272). Später zeigte er, dass dieselbe auch entsteht, wenn man in Wasser vertheiltes Isatin mit salpetriger Säure behandelt [4]), während in Gegenwart von Alkohol sich Benzoësäure bildet [5]). Aus diesen Thatsachen ergab sich, dass im Isatin der Stickstoff und ein Kohlenstoffatom mit dem Benzolkern direct verbunden sind; sie gaben aber keinen bestimmten Anhalt, um seine Constitution festzustellen. Ebenso wenig eigneten sich dazu seine Reductionsproducte, welche Laurent, und später Schützenberger untersuchten (§. 518), da deren Zusammensetzung noch complicirter als die des Isatins ist.

Dagegen gelang es Baeyer und Knop, solche zu erhalten, deren Untersuchung zur Feststellung der Constitution des Isatins und Indigos führte. Durch Addition von Wasserstoff und stufenweise Entziehung von Sauerstoff stellten sie folgende, schon früher beschriebene Verbindungen dar:

Isatin	$C_8H_5NO_2$,
Dioxindol	$C_8H_7NO_2$,
Oxindol	C_8H_7NO,
Indol	C_8H_7N.

Baeyer fand dann, dass Oxindol das Anhydrid der Orthamidophenylessigsäure ist.

[1]) Journ. prakt. Chem. **24**, 10. [2]) Ann. chim. phys. [3] 3, 372. [3]) Journ. prakt. Chem. **19**, 320. [4]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 280. [5]) Baeyer und Knop, ibid. **140**, 1.

Er und Knop hatten schon durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxindol eine Verbindung erhalten, die sie für Nitrosoxindol hielten, welche aber später als eine Isonitrosoverbindung des Isatins erkannt wurde. Durch Reduction desselben erhielt Baeyer Amidoxindol, welches durch Oxydation in Isatin überging. Für diese Verbindungen stellte er folgende Formel auf [1]:

Nitrosoxindol	Amidoxindol	Isatin
$C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH(NO)}\rangle CO.$	$C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH(NH_2)}\rangle CO.$	$C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}\rangle CO.$

Kekulé hatte schon 1869 diese Formel für Isatin vorgeschlagen [2], und sie wurde 1879 durch die Versuche von Claisen und Shadwell bestätigt, welche fanden, dass die Orthamidobenzoylameisensäure identisch mit Isatinsäure und das Isatin demnach deren Anhydrid ist [3]:

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{CO.CO.OH} = C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}\rangle CO + H_2O.$$

Hieraus ergab sich, dass Oxindol, Dioxindol und Isatin die Anhydride oder, wie Baeyer sie nennt, Lactame von Orthamidosäuren sind. Seine weiteren Forschungen jedoch führten ihn zur Ansicht, dass dem Isatin eine andere Constitution zukommt, da es nicht die Imidogruppe, sondern Hydroxyl enthält und folgende Constitution hat [4]:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C.OH.$$

Es ist das Lactim der Isatinsäure oder Orthamidobenzoylameisensäure; ihr Lactam, welches Baeyer Pseudoisatin nennt, ist nicht bekannt; man kennt aber Derivate desselben.

Als Pseudoverbindungen bezeichnet er solche Verbindungen, welche im freien Zustande nicht existiren, sondern sofort in eine isomere, stabile Form übergehen [5].

Es mag hier noch erwähnt werden, dass Blyth und Hofmann schon 1845 versuchten, Styrol in Isatin zu verwandeln. Sie hofften durch Reduction von Nitrostyrol (§. 485) die Base C_8H_9N zu erhalten, welche bei der Oxydation wahrscheinlich Verbindungen aus der Indigoreihe, vielleicht Isatin, liefern würde. Die Darstellung gelang aber nicht [6].

Zur Gewinnung des Isatins aus Indigo sind verschiedene Vorschriften gegeben worden.

Nach Knop nimmt man 500 g sehr fein gepulverten Indigo, erhitzt ihn mit 1·5 Liter Wasser in einer Schale, welche, wegen des starken Aufschäumens, etwa 10 Liter halten muss, zum Kochen und setzt in kurzen Zwischenräumen, so rasch als es die aufsteigende Masse erlaubt, die

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1228. [2]) Ibid. 2, 748. [3]) Ibid. 12, 350. [4]) Ibid. 15, 2100. [5]) Ibid. 19, 162; s. auch §. 465. [6]) Ann. Chem. Pharm. 53, 301.

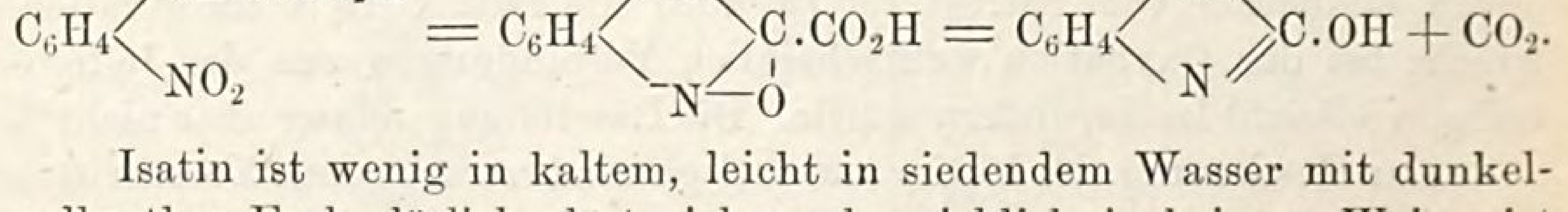
erforderliche Menge Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·35 zu. Dieselbe beträgt 320 g, wenn der Indigo 45 Proc. Farbstoff enthält oder 350 g bei einem Gehalte von 50 Proc. u. s. w.[1]).

Nach Sommaruga reibt man 50 g guten Indigo, welcher 60 bis 70 Proc. Farbstoff enthält, als höchst feines Pulver mit Wasser zu einem ganz dünnen Brei an, welchen man zum Sieden erhitzt und allmälig eine concentrirte Lösung von 30 g Chromtrioxid zufügt. Man setzt das Kochen fort, bis der feinblasige Schaum zusammenfällt und sich grosse Blasen auf der Oberfläche zeigen. Wenn alles gehörig vorbereitet ist, kann man gleichzeitig vier Operationen ausführen und sie in zehn Minuten beenden. Aus den siedend heiss filtrirten Lösungen krystallisirt beim Erkalten sofort Isatin aus, dem etwas braunes Harz anhängt. Das auf dem Filter zurückbleibende Chromoxid wird noch zwei- bis dreimal mit Wasser ausgekocht und die Auszüge nebst den Mutterlaugen entweder concentrirt, wodurch man ein ziemlich unreines Isatin erhält, weshalb es besser ist, dasselbe der mässig concentrirten Lösung mit Aether zu entziehen, welcher es leicht aufnimmt, während festes Isatin sich darin nicht leicht löst[2]).

Man reinigt das Isatin nach Hofmann's Verfahren[3]), indem man es in kalter Kalilauge löst und vorsichtig Salzsäure zusetzt, so lange noch ein dunkler Niederschlag entsteht. Sobald eine abfiltrirte Probe der Lösung rein gelb erscheint und auf weiteren Zusatz der Säure einen hochrothen Niederschlag giebt, so filtrirt man vom Harz ab, fällt mit Salzsäure vollständig aus und wäscht den Niederschlag kurze Zeit mit Wasser.

Die Ausbeute beträgt etwa 16 bis 18 Proc. vom Indigoblau.

Isatin bildet sich auch so leicht und reichlich, wenn man Orthonitrophenylpropiolsäure, welche im Grossen gewonnen wird, mit Alkalien kocht, dass nach Baeyer dieses wohl die beste Darstellungsmethode ist[4]). Auch wenn man Orthonitrophenylpropiolsäure in Schwefelsäure löst und die Lösung in Wasser giesst, entsteht Isatin. Hierbei entsteht zunächst die isomere Isatogensäure, welche aber sofort in Isatin und Kohlendioxid zerfällt[5]):



Isatin ist wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser mit dunkelgelbrother Farbe löslich, löst sich auch reichlich in heissem Weingeist und krystallisirt in dunkelmorgenrothen, monoklinen Prismen oder, bei schneller Abscheidung, in kleinen, gelbrothen oder glänzenden Nadeln, welche bei 200° bis 201° schmelzen[6]) und beim vorsichtigen Erhitzen

[1]) Journ. prakt. Chem. **97**, 86. [2]) Ann. Chem. Pharm. **190**, 367. [3]) Ibid. **53**, 11. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2259; s. auch Forrer, ibid. **17**, 976. [5]) Baeyer, ibid. **14**, 1741. [6]) Baeyer, ibid. **15**, 2094.

zum Theil sublimiren. Der Haut ertheilt es einen lang haftenden, unangenehmen Geruch.

Wird eine Lösung von Isatin in Schwefelsäure mit thiophenhaltigem Benzol geschüttet, so entsteht eine tiefblaue Lösung (§. 49), aus der auf Zusatz von Wasser sich Indophenin, $C_{13}H_7NOS$, als blaues Pulver ausscheidet [1]).

Setzt man Pyrrol und verdünnte Schwefelsäure zu einer wässerigen Isatinlösung, oder Pyrrol zu einer kochenden Lösung von Isatin in Eisessig, so entsteht ebenfalls ein blauer, dem Indigo ähnlicher Farbstoff [2]).

Isatin löst sich in Kalilauge und Ammoniak mit dunkelrother Farbe; auf Zusatz von Silbernitrat erhält man Isatinsilber, $C_8H_4AgNO_2$, als dunkelrothen Niederschlag [3]). Mischt man weingeistige mit Ammoniak versetzte Lösungen von Isatin und Silbernitrat, so entsteht ein weinhefefarbiger, krystallinischer Niederschlag von $C_8H_4(NH_3Ag)NO_2$ (Laurent).

(507) Isatinsäure oder Orthamidobenzoylameisensäure, $C_6H_4(NH_2)CO.CO_2H$, bildet sich nach Erdmann und Laurent beim Erwärmen der alkalischen Lösungen des Isatins, wobei die rothe Farbe der Lösung in Gelb übergeht. Nach Baeyer kann man diesen Uebergang so erklären, dass das Lactim sich erst in das Lactam verwandelt:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop N}\right\rangle C.OH + H_2O = C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C(OH)_2 =$$

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CO + H_2O = C_6H_4\left\langle{CO-CO.OH \atop NH_2}\right. .$$

Wie oben erwähnt, erhielten Claisen und Shadwell diese Säure aus Orthonitrobenzoylameisensäure, indem sie dieselbe in alkalischer Lösung mit Eisenvitriol reducirten. Sie bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum als weisses, undeutlich krystallinisches Pulver zurück, dessen wässerige Lösung sich beim Erwärmen sofort braungelb färbt und Isatin absetzt. Ihre Salze sind beständiger; das des Kaliums bildet hellgelbe Krystalle.

Baryumisatat, $(C_8H_6NO_3)_2Ba$, krystallisirt in farblosen, kurzen, in Wasser schwer löslichen Prismen.

Silberisatat, $C_8H_6NO_3Ag$, scheidet sich, wenn man heisse Lösungen des Kaliumsalzes und Silbernitrats mischt, in schönen, gelben Prismen ab.

Isatinschweflige Säure ist im freien Zustande nicht bekannt; ihre Salze bilden sich beim Kochen von Isatin mit den sauren Alkalisulfiten, wobei es sich als Keton verhält.

[1]) Baeyer u. Lazarus, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2637. [2]) V. Meyer, ibid. **16**, 1478; Ciamician u. Silber, ibid. **17**, 142; Meyer u. Stadler, ibid. **17**, 1034. [3]) Laurent, Journ. prakt. Chem. **35**, 108; Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2093.

Kaliumisatinsulfit, $C_8H_5NO_2.SO_3KH + 2H_2O$, entsteht auch, wenn man eine mit Schwefeldioxid gesättigte Lösung von Kaliumisatat abdampft, und krystallisirt in blassgelben Tafeln, welche in Wasser schwer löslich sind. Von Salzsäure wird es langsam in der Kälte und schnell beim Erhitzen zersetzt.

(508) Chlorisatin, $C_8H_4ClNO_2$, bildet sich, wenn man Chlor auf Indigo oder Isatin, welche in Wasser suspendirt sind, einwirken lässt (Erdmann, Laurent). Am besten erhält man es, wenn man Isatin in kochendem Wasser vertheilt und in die siedende Flüssigkeit im Sonnenlicht so lange Chlor einleitet, bis die Krystalle eine rein orangegelbe Farbe angenommen haben. Hierbei entsteht, wie schon Erdmann fand, keine Spur von Dichlorisatin (Hofmann), während nach Dorsch sich beide bilden[1]).

Chlorisatin krystallisirt in glänzenden Blättchen oder durchsichtigen, orangegelben, mit Isatin isomorphen Prismen, welche sich bei 100^0 in etwa 200, und bei 0^0 in gegen 1100 Theilen Wasser, und bei 14^0 in 220 Theilen Weingeist vom specif. Gew. 0·830 lösen. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung bei 243^0 und sublimirt zum Theil in durchsichtigen Nadeln, der grösste Theil aber zersetzt sich. Sein Staub reizt zum Niesen; es schmeckt bitter, ist geruchlos und seine Auflösung ertheilt der Haut einen unangenehm, sehr fest haftenden Geruch (Erdmann).

Wie Isatin, giebt es eine krystallinische Silberammoniumverbindung, welche die Farbe der Weinhefe (*lie de vin*) hat. Es bildet ebenfalls Verbindungen mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle.

Vermischt man seine Lösung mit Kalilauge, so färbt sie sich erst tiefroth und dann blassgelb, und übergiesst man festes Chlorisatin in Kalilauge, so nimmt es eine fast schwarze Färbung an und löst sich allmälig, schnell beim Erhitzen mit hellgelber Farbe, indem Chlorisatinsäure, $C_6H_3Cl(NH_2)CO.CO_2H$, entsteht, welche sehr unbeständig ist und, aus ihren Salzen abgeschieden, schon in der Kälte in Chlorisatin und Wasser zerfällt.

Kaliumchlorisatat, $C_6H_3Cl(NH_2)CO.CO_2K$, krystallisirt in hellgelben Nadeln oder Schuppen mit metallischem Perlmutterglanz, ist leicht in Wasser, schwerer in Weingeist löslich und schmeckt intensiv bitter. Durch Doppelzersetzung hat man daraus andere Chlorisatate dargestellt, von denen die folgenden charakteristisch sind.

Bleichlorisatat, $(C_6H_3Cl.NH_2.CO.CO_2)_2Pb + 2H_2O$, ist ein glänzend gelber, gallertartiger Niederschlag, welcher bald eine prachtvolle Scharlachfarbe annimmt, wobei er krystallinisch wird. In siedendem Wasser löst er sich mit gelber Farbe und beim Erkalten scheidet sich das Salz in scharlachrothen Körnern ab.

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 33, 49.

Das Kupfersalz bildet einen gelbbraunen Niederschlag, der plötzlich tief blutroth wird und als schweres körniges Pulver zu Boden fällt. Diese merkwürdige Erscheinung hat Erdmann beim dichlorisatinsauren Salz, das sich ebenso verhält, näher untersucht.

Dichlorisatin, $C_8H_3Cl_2NO_2$, bildet sich, neben Chlorisatin, durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheilten Indigo und wird von ihm durch Umkrystallisiren aus Weingeist, in welchem es viel löslicher ist, getrennt. Es krystallisirt in kleinen, morgenrothen Bättchen, Nadeln oder vierseitigen Prismen, welche bei 186° schmelzen (Dorsch), sich bei 14° in 29·3 Theilen Alkohol vom specif. Gewicht 0·830 lösen, und mit den sauren Alkalisulfiten sich vereinigen.

Kalilauge löst es mit tiefrother Farbe, die beim Erhitzen in Blassgelb übergeht, indem Dichlorisatinsäure, $C_6H_2Cl_2(NH_2)CO.CO_2H$, entsteht, welche aus der concentrirten Lösung durch Säuren als rein gelbes Pulver abgeschieden wird, das leicht in Wasser löslich ist und bei 100° in Wasser und Dichlorisatin zerfällt. In Lösung findet diese Zersetzung schon bei 60° statt, wobei die blassgelbe Farbe in Rothgelb übergeht und beim Erkalten sich Dichlorisatin abscheidet.

Kaliumdichlorisatat, $C_6H_2Cl_2(NH_2)CO.CO_2H + H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, metallisch glänzenden Blättchen oder Nadeln.

Seine Lösung giebt mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag, welcher seine Farbe nicht ändert.

Kupferdichlorisatat, $[C_6H_2Cl_2(NH_2)CO.CO_2]_2Cu$, wird als ein dem Eisenhydroxid ähnlicher Niederschlag erhalten, welcher in wenig Augenblicken flockig und blassgrünlichgelb wird und dann als schön carminrothes, schweres, körniges Pulver zu Boden fällt, wobei man unter dem Mikroskop beobachtet, dass, sowie die grünliche Färbung eintritt, sich haarförmige oder büschelförmig vereinigte Krystalle bilden, welche im Augenblick des Rothwerdens, das sich von einzelnen Punkten rasch verbreitet, wieder verschwinden und an ihrer Stelle durchscheinende, unregelmässig gestaltete, rothe Körner erscheinen.

Das schön carminrothe, trockene Pulver, welches sich als vorzügliche Malerfarbe eignet, nimmt, mit einem harten Körper gedrückt, Goldganz an (Erdmann).

Bromisatin, $C_8H_4BrNO_2$, erhielt Erdmann nur in kleiner Menge, neben viel Dibromisatin, bei Einwirkung von Brom auf Indigo, und Laurent konnte aus Isatin nur letztere Verbindung erhalten. Wie aber Hofmann fand, entsteht nur Bromisatin, wenn man, selbst im Sonnenlicht, Isatin mit Bromwasser behandelt. Dasselbe stimmt in seinen Eigenschaften in jeder Beziehung mit denen des Chlorisatins so durchaus überein, dass Hofmann hinsichtlich derselben auf die Abhandlungen Erdmann's und Laurent's verweist[1]). Es schmilzt bei 255° (Baeyer).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 53, 40.

Auch die Bromisatinsäure und ihre Salze, welche Gericke untersucht hat, gleichen vollständig den entsprechenden Chlorverbindungen [1]).

Dibromisatin, $C_8H_3Br_2NO_2$, erhält man nach Baeyer am besten, wenn man eine bei 100° gesättigte Lösung von Isatin in Eisessig mit etwa zweimal so viel Brom versetzt als zur Bildung von Dibromisatin nöthig ist und dann etwa 15 bis 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet es sich in orangefarbigen Nadeln ab, welche man zur Reinigung am besten in das schwer lösliche Kaliumdibromisatat verwandelt [2]).

Dibromisatin krystallisirt aus Weingeist in vierseitigen Prismen, welche bei 250° schmelzen, und viel leichter löslich ist als das Bromisatin. Nach Baeyer rührt dieses offenbar daher, dass das erste Bromatom die Para-, das zweite aber die Orthostellung in Bezug auf den Stickstoff einnimmt. Die Wirkung des Broms in der Orthostellung äussert sich ferner darin, dass die Salze des Dibromisatins und die Dibromisatinsäure viel beständiger sind, als die Derivate des Bromisatins. Wie aber später gezeigt wird, befindet sich das zweite Bromatom in der Metastellung (§. 519).

Kaliumdibromisatin, $C_8H_2KBr_2NO_2$, erhält man nach Laurent durch Zusatz von weingeistigem Kali zu einer warmen, alkoholischen Isatinlösung in schwarzen Flittern, welche blaues Licht durchlassen. Nach Baeyer wird es durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Aethyldibromisatin als blauviolettes Pulver gewonnen.

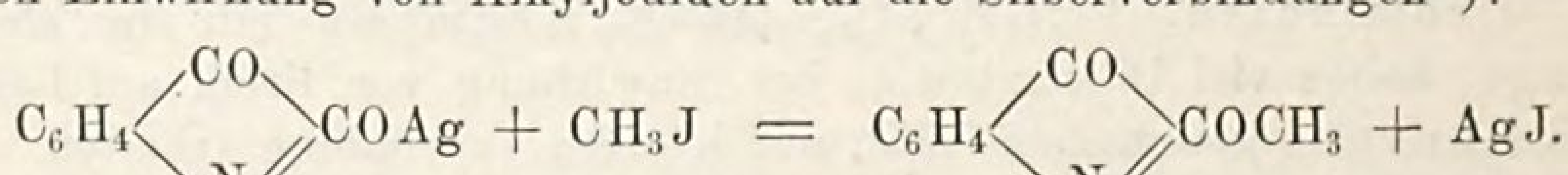
Silberdibromisatin, $C_8H_2AgBr_2NO_2$, erhält man ähnlich wie Silberisatin als braunviolettes Pulver (Baeyer).

Dibromisatinsäure, $C_6H_2Br_2(NH_2)CO.CO_2H$, entsteht durch Zersetzung des Kaliumsalzes, und ist ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das beim Trocknen in Dibromisatin übergeht.

Kaliumdibromisatat, $C_6H_2Br_2(NH_2)CO.CO_2K + H_2O$, bildet sich beim Erwärmen des Dibromisatins mit Kalilauge und krystallisirt in glänzenden, strohgelben Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Das Kupfersalz verhält sich dem der Dichlorisatinsäure ganz ähnlich (Erdmann).

(509) Aether des Isatins und der Bromisatine erhält man durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silberverbindungen [3]):



Methylisatin, $C_8H_4(CH_3)NO_2$, krystallisirt aus heissem Benzol in ziemlich grossen, blutrothen, bei 101° bis 102° schmelzenden Prismen und ist, wie die Salze des Isatins, ein höchst unbeständiger Körper, der

[1]) Journ. prakt. Chem. 95, 176. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2098.
[3]) Baeyer u. Oekonomides, ibid. 15, 2093.

sich beim Aufbewahren und häufig schon bei der Darstellung in Methylisatoïd, $C_{17}H_{12}N_2O_4$, verwandelt, ein gelbes Pulver, welches aus Weingeist in gelben Nädelchen krystallisirt, die unter Zersetzung bei 219° schmelzen und beim Kochen mit Natronlauge in Isatinsäure übergehen.

Methylbromisatin, $C_8H_3Br(CH_3)NO_2$, bildet blutrothe Nadeln, welche bei 147° schmelzen und sich leicht in gelbes Methylbromisatoïd verwandeln, das bei 230° bis 231° schmilzt.

Aethylbromisatin, $C_8H_3Br(C_2H_5)NO_2$, krystallisirt aus heissem Benzol ebenfalls in blutrothen, langen, prismatischen Nadeln, welche bei 107° bis 109° schmelzen. Setzt man Kalilauge zu seiner alkoholischen Lösung, so färbt sie sich erst rothviolett und dann gelb unter Bildung von Bromisatinsäure. Beim Aufbewahren geht es in Aethylbromisatoïd, $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_4$, über, welches schneller erfolgt, wenn man es in Acetanhydrid löst, aus dem sich nach zwei Tagen das Isatoïd in orangegelben Nadeln ausscheidet, welche bei 244° bis 245° unter Zersetzung schmelzen und sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge mit rother Farbe lösen, die dann in Gelb umschlägt, indem sich Bromisatinsäure bildet.

Die Constitution der Isatoïdäther ist unbekannt; ihre empirische Formel entspricht einer Verbindung von Isatin oder Bromisatin mit dessen Alkyläther:

$$C_8H_5NO_2 + C_8H_4(CH_3)NO_2 = C_{17}H_{12}N_2O_4.$$
$$C_8H_4BrNO_2 + C_8H_3Br(C_2H_5)NO_2 = C_{18}H_{12}Br_2N_2O_4.$$

Aethyldibromisatin, $C_8H_2Br_2(C_2H_5)NO_2$, krystallisirt aus Weingeist in blutrothen, kugeligen Aggregaten, welche Krystallalkohol enthalten, den sie bald verlieren, wobei sie matt werden und dann bei 87° bis 89° schmelzen. Verdünnte Kalilauge verwandelt es in Kaliumdibromisatin. Weder beim Aufbewahren, noch bei der Behandlung mit Acetanhydrid geht es in einen Isatoïdäther über.

Aethyldibromisatat, $C_6H_2Br_2(NH_2)CO.CO_2.C_2H_5$, bildet sich durch Einwirkung von Aethyljodid auf Silberdibromisatat und krystallisirt in gelben Tafeln, welche bei 105° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen nicht in Aethyldibromisatin, sondern in Dibromisatin übergehen:

$$C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ CO.CO.OC_2H_5\end{matrix}\right. = C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}N\\ CO\end{matrix}\right\rangle C.OH + HO.C_2H_5.$$

(510) Nitroisatin, $C_8H_4(NO_2)NO_2$, erhält man durch Zusatz von der berechneten Menge Salpeter zu einer in einer Kältemischung abgekühlten Lösung von Isatin in zehn Theilen Schwefelsäure. Nach einigem Stehen giesst man auf Eis und krystallisirt das ausgeschiedene Product aus Weingeist um. Es bildet gelbe, rosettenförmig vereinigte Nadeln, welche

bei 226⁰ bis 230⁰ schmelzen und sich in Kalilauge mit rothgelber Farbe lösen, die beim Erwärmen nicht heller wird [1]).

Nitrobromisatin, $C_8H_3Br(NO_2)NO_2$, wird aus Bromisatin analog dem Nitroisatin erhalten und krystallisirt aus Alkohol in orangegelben, zu Warzen vereinigten Blättchen, welche unter Zersetzung bei 237⁰ schmelzen. In kalter Natronlauge löst es sich mit dunkelrother Farbe, und dann entsteht ein orangegelber Niederschlag, wobei die Farbe der Lösung heller wird. Erhitzt man nun zum Kochen, so löst er sich wieder mit dunkelrother Farbe und fällt beim Erkalten nicht wieder aus [2]).

Isatinsulfonsäure, $C_8H_4NO_2.SO_3H + 2H_2O$. Durch Auflösen von Indigo in rauchender Schwefelsäure entsteht die Indigoblauschwefelsäure oder Indigotindisulfonsäure, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$, deren Natriumsalz unter dem Namen Indigocarmin im Handel vorkommt. Durch Oxydation desselben mittelst heisser verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat erhielten Gustav und Adolph Schlieper die Isatinsulfonsäure oder Isatinschwefelsäure, wie sie sie nannten. Auf Zusatz von Salpeter zur heissen, filtrirten Lösung gewannen sie das Kaliumsalz, welches sie in das Baryumsalz überführten und aus diesem durch Schwefelsäure die Isatinsulfonsäure abschieden [3]). Sie bildet eine gelbe, seidenglänzende krystallinische Masse, welche stark sauer schmeckt, leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich ist und bei 100⁰ wasserfrei wird. Von Salpetersäure wird sie selbst beim Kochen nicht angegriffen, während Kaliumchlorat und heisse Salzsäure sie langsam in Chloranil verwandeln. Ihre Lösung färbt Seide und Wolle orangeroth.

Kaliumisatinsulfonat, $C_8H_4NO_2SO_3K + H_2O$, bildet ein aus goldgelben Nadeln bestehendes Krystallpulver, welches sich in etwa 20 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser löst und von concentrirter Salzsäure, selbst beim Kochen, nicht zersetzt wird.

Natriumisatinsulfonat, $C_8H_4NO_2SO_3Na + 2H_2O$, erhält man durch Zusatz von viel Kochsalz zu einer heiss gesättigten Lösung des Kaliumsalzes. Beim Erkalten krystallisirt es in grossen, hochrothen Tafeln.

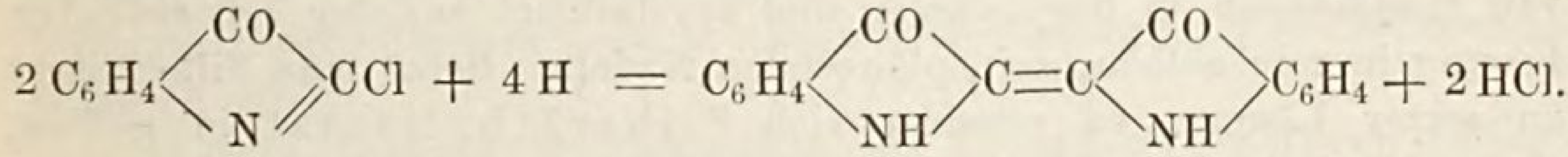
Baryumisatinsulfonat, $(C_8H_4NO_2SO_3)_2Ba + 4H_2O$, entsteht stets, wenn ein Baryumsalz mit einem Isatinsulfonat in saurer Lösung zusammentrifft, sogar, wenn man die freie Säure zu einer Lösung von Baryumchlorid oder Nitrat setzt. Es bildet leuchtend scharlachrothe, sehr glänzende Krystallschüppchen, welche nicht in Weingeist, wenig in kaltem und leichter in heissem Wasser löslich sind.

Sulfoisatinsäure, $C_6H_3(NH_2)(SO_3H)CO.CO_2H$. Die Salze derselben entstehen, wenn man die vorhergehenden Verbindungen mit

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1312. [2]) Dorsch, Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 53. [3]) Ann. Chem. Pharm. **120**, 1.

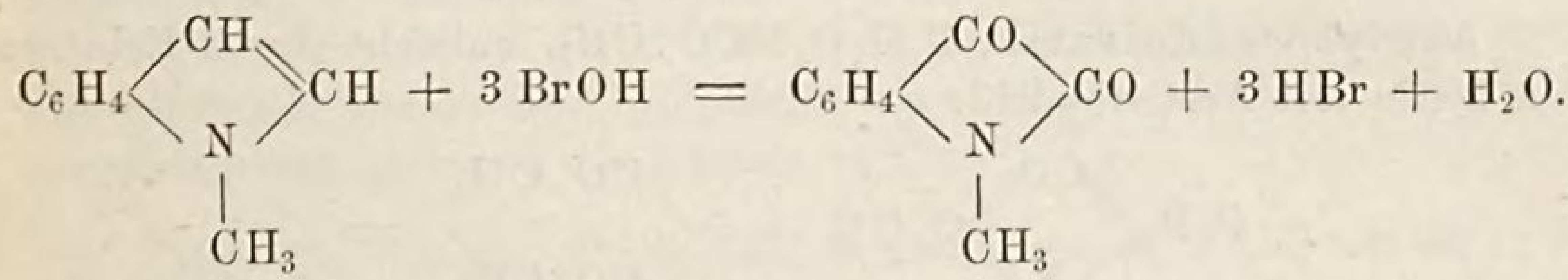
Alkalien erwärmt. Sie sind gelb gefärbt, krystallisiren gut und werden durch Salzsäure wieder in Isatinsulfonate verwandelt.

Isatinchlorid, C_8H_4NOCl, erhält man durch Erwärmen von Isatin mit Benzol und Phosphorchlorid. Beim Erkalten krystallisirt es in braunen Nädelchen, welche sich in Aether, Weingeist u. s. w. mit blauer Farbe lösen, an feuchter Luft rasch zersetzen und von Kalilauge wieder in Isatin übergeführt werden, während Ammoniumsulfid es in Indigoblau verwandelt [1]):



Bromisatinchlorid, $C_8H_3BrNOCl$, wird ebenso aus Bromisatin erhalten und krystallisirt in rothbraunen, glänzenden Nädelchen, welche sich mit derselben Farbe in Weingeist, Aether und Benzol lösen und durch Einwirkung von Jodwasserstoff in Bromindigo übergehen [2]).

(511) Methylpseudoisatin, $C_8H_4O_2NCH_3$, entsteht, wenn man Methylindol, $C_8H_6NCH_3$, oder Methylindolcarbonsäure, $C_8H_5(NCH_3)CO_2H$, mit einer Lösung von Natriumhypobromit behandelt und die sich so bildende, krystallinische Bromverbindung, $C_8H_6Br_2NCH_3$, mit Natronlauge zersetzt. Die Bildung des Methylpseudoisatins lässt sich einfach durch folgende Gleichung erklären:



Man erhält es auch mit Natriumhypochlorit [3]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in prächtig rothen Nadeln, welche bei 134° schmelzen, und sich sonst wie die Aethylverbindung verhält, welche genauer untersucht ist.

Aethylpseudoisatin, $C_8H_4O_2NC_2H_5$, welches man in ähnlicher Weise aus Aethylindolcarbonsäure gewinnt, erhielt Baeyer zuerst, indem er Aethylpseudoisatin-α-äthyloxim (§. 517) in Essigsäure löste und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung Zinkstaub zusetzte, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwand, worauf er mit Wasser verdünnte und mit Eisenchlorid fünf bis zehn Minuten kochte. Der Lösung wurde das Aethylpseudoisatin mit Aether entzogen und aus diesem durch Natronlauge aufgenommen, welche nach dem Ansäuern wieder mit Aether ausgezogen wurde. Nach dem Verdunsten desselben blieb es in blutrothen, dem Azobenzol ähnlichen Tafeln zurück [4]).

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1296; **12**, 456. [2]) Ibid. **12**, 1315.
[3]) Fischer und Hess, ibid. **17**, 563. [4]) Ibid. **16**, 2193.

Es ist leicht in Weingeist und heissem Wasser, schwieriger in Aether löslich, schmilzt bei 95° und verflüchtigt sich beim stärkeren Erhitzen in grünlich gelben Dämpfen. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, indem ein Salz der Aethylisatinsäure, $C_6H_4[N(C_2H_5)H]CO.CO_2H$, entsteht, während Isatin zunächst sein violettes Salz bildet, das dann in das gelbe Isatat übergeht. Auf Zusatz von Säuren scheidet sich sofort wieder Aethylpseudoisatin ab.

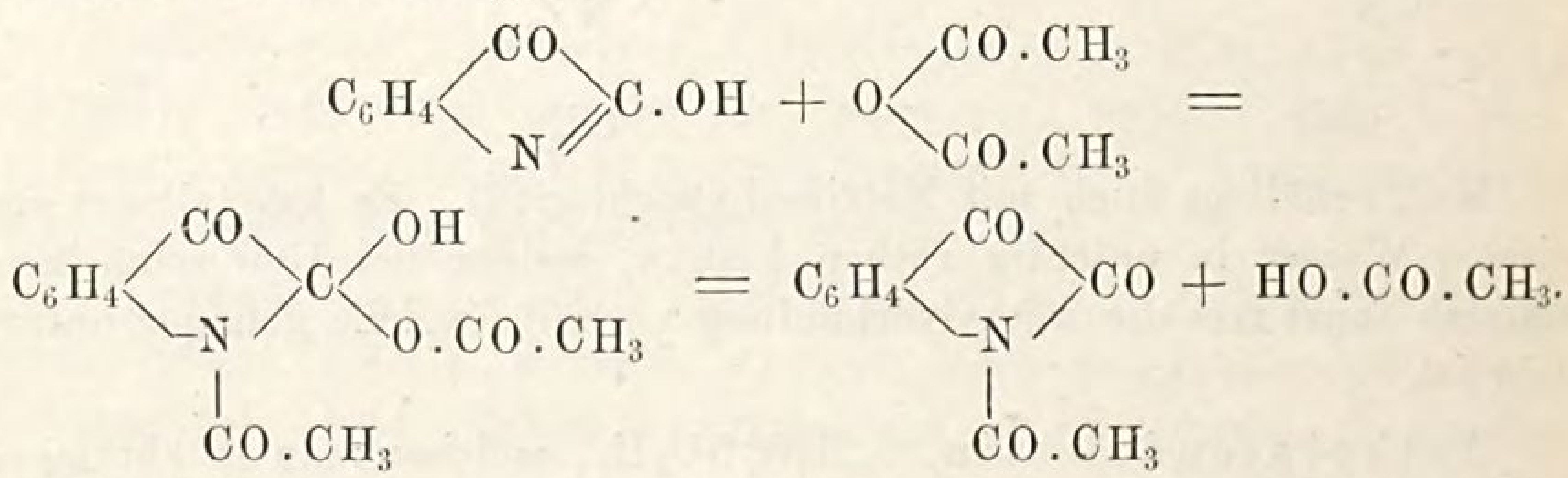
Baryumäthylisatat, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$, bildet sich beim Auflösen von Pseudoisatin in Barytwasser und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in rein gelben, seideglänzenden Nadeln. Setzt man Silbernitrat zu seiner Lösung, so scheidet sich Silberäthylisatat in gelben, flachen Nadeln ab, welche in Wasser etwas löslich sind.

Mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure liefert Aethylpseudoisatin ein Indophenin, welches sich von dem aus Isatin dadurch unterscheidet, dass es sich in Aether mit blauer Farbe löst, letzteres aber darin absolut unlöslich ist.

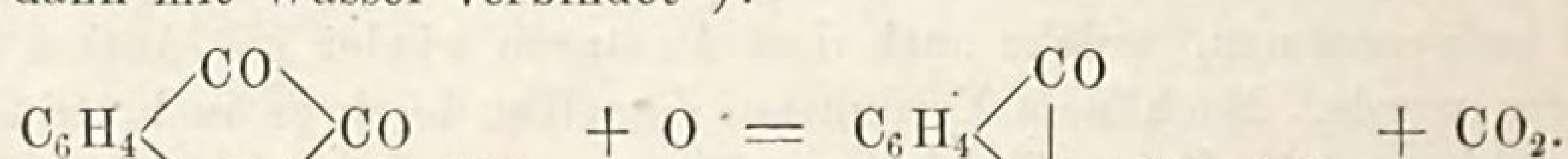
Von concentrirter Salzsäure wird es selbst bei 150° nicht angegriffen und enthält das Aethyl demnach sehr fest gebunden, während Aethylisatin schon in der Kälte von verdünnten Alkalien verseift wird (Baeyer).

Benzylpseudoisatin, $C_8H_4O_2NCH_2.C_6H_5$, ist durch Oxydation von Benzylindol (§. 487) erhalten worden und krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, rothen Nadeln, welche bei 131° schmelzen [1]).

Acetylpseudoisatin, $C_8H_4O_2NCO.CH_3$, entsteht durch Erhitzen von Isatin mit Acetanhydrid:



Es krystallisirt aus Benzol in gelben, prismatischen Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist löslich sind und bei 141° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Salzsäure, geht es wieder in Isatin über, und Chromsäure oxydirt es zu Acetorthoamidobenzoësäure, wobei wahrscheinlich Acetanthranil (§. 331) entsteht, welches sich dann mit Wasser verbindet [2]):



[1]) Antrick, Ann. Chem. Pharm. 227, 364. [2]) v. Meyer und Bellmann, Journ. prakt. Chem. [2] 33, 31.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ N{-}CO.CH_3\end{array}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO.OH\\ \\ N\left\langle\begin{array}{l}H\\ CO.CH_3\end{array}\right.\end{array}\right. .$$

Acetylisatinsäure, $C_6H_4(NH.CO.CH_3)CO.CO_2H$, erhält man auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von Acetylpseudoisatin in kalter, verdünnter Natronlauge als gelbes Krystallpulver, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei 160° schmelzen und durch kochende Salzsäure in Isatin übergeführt werden[1]). Natriumamalgam reducirt sie in essigsaurer Lösung zu Acetylhydrindinsäure (§. 495).

Acetylisatinsäure ist beständiger als Isatinsäure, während Aethylisatinsäure im freien Zustande nicht bekannt ist. Die Beständigkeit der Isatinsäure wird demnach, wenn Wasserstoff des Amids durch ein Säureradical ersetzt wird, erhöht, aber durch Einführung eines Alkoholradicals geschwächt (Baeyer).

Acetylbrompseudoisatin, $C_8H_3BrO_2NCO.CH_3$, entsteht beim längeren Kochen von Bromisatin mit Acetanhydrid und krystallisirt aus Benzol in strohgelben Prismen, welche bei 170° bis 172° schmelzen.

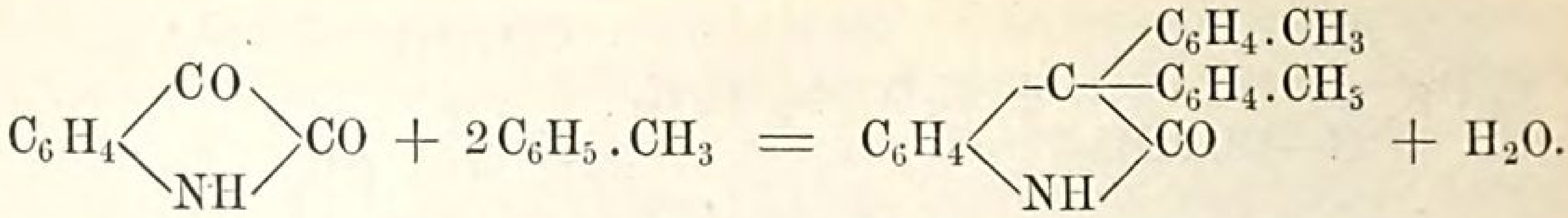
Acetylbromisatinsäure, $C_6H_3(NH.CO.CH_3)CO.CO_2H$, erhält man auf Zusatz einer Säure zu einer Lösung von Acetylbrompseudoisatin, wobei es sich in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidet, welche unter Gasentwickelung bei 178° bis 180° schmelzen. Sie enthält das Acetyl fester gebunden als die Acetylisatinsäure, indem sie mit Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol nicht die Indopheninreaction giebt, während die letztere es thut[2]).

(512) Toluisatin, $C_{22}H_{19}NO$. Während reines Benzol mit Isatin und Schwefelsäure nicht reagirt, wirkt Toluol sofort, wenn man es mit einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure schüttelt, wobei die rothe Farbe in Grünlichbraun übergeht und sich Toluisatin bildet, welches aus Weingeist in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 200° bis 201° schmelzen, in Kalilauge, selbst beim Kochen, unlöslich sind, sich aber in geschmolzenem Aetzkali ohne Zersetzung lösen.

Aethyltoluisatin, $C_{22}H_{18}(C_2H_5)NO$, entsteht beim Erhitzen von Toluisatin mit Aethyljodid und Natriumäthylat und krystallisirt aus Aether in Blättchen, welche bei 108° schmelzen und weder von kochendem alkoholischem Kali, noch beim Erhitzen mit Salzsäure zersetzt werden. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man Aethylpseudoisatin mit Toluol und Schwefelsäure schüttelt, sowie, wenn man Aethyltolindolcarbonsäure mit Natriumhypochlorit oxydirt[3]).

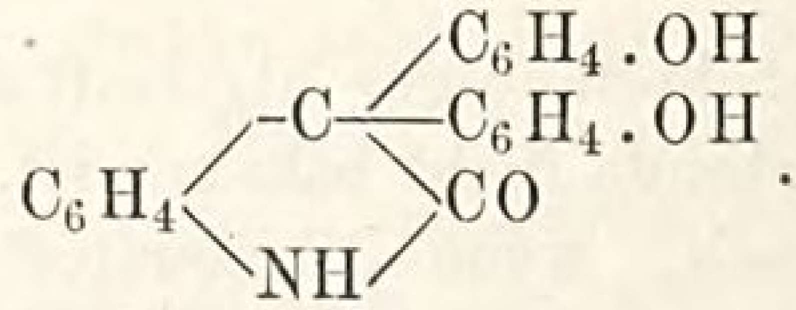
Toluisatin ist folglich ein Derivat des Pseudoisatins und entsteht auf folgende Weise:

[1]) Suida, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 584. [2]) Baeyer, ibid. **15**, 2096. [3]) Hegel, Ann. Chem. Pharm. **32**, 219.



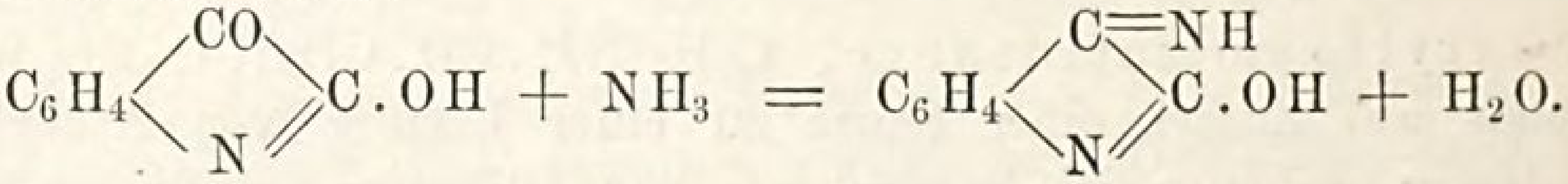
Man kann es daher auch als Ditolyloxindol bezeichnen [1]).

Phenolisatin, $C_{20}H_{15}NO_3$, entsteht auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer Lösung von Isatin in Phenol und krystallisirt aus Chloroform in feinen, weissen Nadeln, welche bei 220⁰ schmelzen, leicht in Alkalien löslich sind und duch Säuren wieder gefällt werden. Es hat wohl folgende Constitution:



Ausser mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen condensirt sich das Isatin auch mit tertiären Basen (Baeyer und Lazarus).

(513) Imesatin, $C_8H_6N_2O$, entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin:



Um es darzustellen, leitet man Ammoniak zu in Aether vertheiltem Isatin und erwärmt anfangs gelinde. Beim Verdunsten krystallisirt es in dunkelgelben, geraden, rechtwinkeligen Prismen, welche geruchlos sind und beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren wieder in Isatin übergehen (Laurent).

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Isatin in Gegenwart von Alkohol erhielt Laurent noch andere complicirte Verbindungen.

Isatindiamid, $C_{16}H_{12}N_4O_2$, nennt Sommaruga einen Körper, der sich ebenfalls, neben anderen, bildet, wenn man Isatin mit alkoholischem Ammoniak auf 100⁰ erhitzt. Es krystallisirt in hellgelben, verfilzten Nadeln, welche nicht in Wasser und schwer in Weingeist löslich sind.

Salzsaures Isatindiamid, $C_{16}H_{12}N_4O_2.HCl$, bildet ein eigelbes Krystallpulver, welches in kaltem Wasser kaum, in heissem sehr schwer löslich ist und beim Kochen damit Salzsäure abgiebt.

Schwefelsaures Isatindiamid, $C_{16}H_{12}N_4O_2.SO_4H_2$, krystallisirt in hellgelben Nadeln, welche Gruppen von der Gestalt der Krebsaugen (*lapis cancrorum*) bilden.

Monamidoisatin, $C_{16}H_{11}N_3O_3$, entsteht beim Kochen des Diamids mit Kalilauge und krystallisirt aus Weingeist in kleinen, gelblichen Nadeln, die in Alkalien leicht löslich sind und mit sich verbinden.

[1]) Baeyer u. Lazarus, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2638.

Oxydimidodiamidoisatin, $C_{16}H_{14}N_6O_3$, bildet sich neben dem Diamid und krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in Nadeln, welche süss und dann kratzend schmecken. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, welche krystallisiren und deren Lösungen eine prachtvoll blaurothe Fluorescenz zeigen [1]).

Phenylhydrazinimesatin entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von Isatin und salzsaurem Phenylhydrazin zum Kochen erhitzt:

$$\begin{array}{l} N{=\!=}C.OH \\ |\qquad\ | \\ C_6H_4{-}CO \end{array} + N_2H_3.C_6H_5 = \begin{array}{l} N{=\!=}C.OH \\ |\qquad\ | \\ C_6H_4{-}C{=}N_2H.C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in feinen, gelbrothen Nadeln, welche bei 210° bis 211° schmelzen. Eine Lösung von einem Theil Isatin in 2000 Theilen Wasser giebt den Niederschlag nach wenigen Augenblicken, und selbst, wenn die Lösung zehnmal verdünnter ist, sind die feinen Nadeln noch deutlich zu sehen [2]).

Phenylimesatin, $C_8H_5(C_6H_5)N_2O$, entsteht durch Erhitzen von Anilin mit Isatin und etwas absolutem Alkohol [3]):

$$C_6H_4\begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{array}C.OH + NH_2.C_6H_5 = C_6H_4\begin{array}{c} \diagup C{=}N.C_6H_5 \\ \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{array}C.OH + H_2O.$$

Man erhält es auch, wenn man Anilin mit Dichloressigsäure erhitzt [4]).

Phenylmesatin krystallisirt aus Weingeist in gelben, sternförmig vereinigten, zugespitzten Prismen, welche beim Erhitzen mit Alkalien oder Salzsäure wieder in Isatin und Anilin zerfallen.

Wendet man statt Anilin dessen Homologe an, so erhält man homologe Mesatine und Isatine, von welchen die aus Paratoluidin am besten untersucht sind und deshalb hier beschrieben werden, obgleich sie zu den Verbindungen mit neun Atomen Kohlenstoff gehören.

Paratolylparamethylismesatin, $C_{16}H_{16}N_2O$, erhielt P. J. Meyer durch Erhitzen von Paratoluidin mit Dichloressigsäure [5]). Statt derselben kann man auch Dibromessigsäure anwenden. Hierbei entsteht zunächst Paratolylparamethylamidoxindol:

$$2\,CH_3.C_6H_4.NH_2 + \begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} =$$

$$CH_3.C_6H_3\begin{array}{c} \diagup CH{-}NH(C_6H_4.CH_3) \\ \\ \diagdown NH \diagup \end{array}CO + 2\,HCl + H_2O.$$

Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, weissen Nädelchen, deren Lösung stark und andauernd beissend schmeckt, an der Luft

[1]) Sommaruga, Ann. Chem. Pharm. **190**, 367; **194**, 85; Monatsh. Chem. **1**, 575. [2]) E. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 577. [3]) Engelhardt, Journ. prakt. Chem. [1] **19**, 358. [4]) P. J. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2942; siehe auch die zwei folgenden Citate. [5]) Ibid. **16**, 2261.

rasch Sauerstoff absorbirt und von ammoniakalischer Silberlösung unter Bildung eines prächtigen Silberspiegels oxydirt wird, wobei sich das Imesatin bildet [1]:

$$CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}CH-NH(C_6H_4.CH_3)\\ \quad >CO\\ NH\end{matrix}\right. + O =$$

$$CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}C{=}N.C_6H_4.CH_3\\ \quad >C.OH\\ N\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus heissem Weingeist in goldgelben, glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 259° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Mit concentrirter Natronlauge bildet es ein in rothen Prismen krystallisirendes Salz, welches von Wasser zersetzt wird.

Aethyltolylparamethylimesatin, $C_{16}H_{15}(C_2H_5)N_2O$, erhält man durch Erhitzen des Imesatins mit Aethylbromid und einer Lösung von Natriumäthylat. Es krystallisirt in grossen, orangerothen Prismen, welche bei 151° bis 152° zu einer blutrothen Flüssigkeit schmelzen.

Acetyltolylparamethylimesatin, $C_{16}H_{15}(C_2H_3O)N_2O$, entsteht beim Erhitzen des Imesatins mit Acetanhydrid und krystallisirt aus Weingeist in hochrothen, stark glänzenden Nädelchen, welche bei 121° bis 122° zu einer blutrothen Flüssigkeit schmelzen, die glasig erstarrt.

Paramethylimesatin, $C_8H_4(CH_3)NO.NH$, bildet sich beim Erhitzen des Tolylmethylmesatins mit alkoholischem Ammoniak und krystallisirt aus viel heissem Wasser in feinen, seideweichen Nadeln, die zu einer papierähnlichen, silberglänzenden Masse eintrocknen. Dasselbe zeigt keine Aehnlichkeit mit Laurent's Imesatin und ist wahrscheinlich homolog mit Isatindiamid.

(514) Paramethylisatin, $C_8H_4(CH_3)NO_2$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Tolylmethylimesatin und scheidet sich aus Weingeist in tiefrothen, durchsichtigen, grossen Krystallen aus, während es aus heissem Wasser in rothen, glänzenden Blättchen krystallisirt, welche bei 187° schmelzen. In Alkalien löst es sich in tief violetter Farbe, welche beim Erwärmen oder längerem Stehen in Gelb umschlägt, indem ein Paramethylisatat entsteht, aus dem Säuren wieder Paramethylisatin abscheiden.

Dasselbe ist homolog mit Isatin und metamer mit dessen Methyläther.

Erwärmt man es mit Alkohol und Paratoluidin, so entsteht wieder die ursprüngliche Verbindung:

$$CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}CO\\ \quad >C.OH\\ N\end{matrix}\right. + H_2N.C_6H_4.CH_3 = CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}C{=}N.C_6H_4.CH_3\\ \quad >C.OH.\\ N\end{matrix}\right.$$

[1] Duisberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 190.

Hiernach ist sie ein Lactim, wie oben angenommen, und nicht ein Lactam, wie ihre Bildung aus Dichloressigsäure vermuthen liess. Fürs erstere spricht auch, dass sie Alkalisalze bildet.

Phenylparamethylimesatin, $C_9H_7(NC_6H_5)NO$, ist aus Paramethylisatin und Anilin erhalten worden und krystallisirt in dicken, gelbrothen Tafeln oder Prismen, welche bei 239° bis 240° schmelzen.

Phenylhydrazinparamethylimesatin, $C_9H_7(N_2H.C_6H_5)NO$, krystallisirt aus heissem Weingeist in goldgelben Nadeln, welche bei 240° sublimiren und erst über 300° unter Gasentwickelung schmelzen [1]).

Aethylparamethylpseudoisatin oder Aethylpseudoparatolisatin, $C_9H_6O_2(NC_2H_5)$, entsteht durch die Einwirkung von kalter, concentrirter Salzsäure auf Aethyltolylparamethylimesatin und durch Oxydation von Aethylparatolindol mit Natriumhypochlorit [2]). Es krystallisirt aus heissem Wasser oder Ligroïn in schönen blutrothen Nadeln oder Prismen, welche bei 109° bis 110° schmelzen und sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Bei der Reduction liefert es, wie Aethylpseudoisatin, ein gelbes Reductionsproduct, aber keinen Indigofarbstoff.

Die folgenden Verbindungen erhielt Hegel aus den entsprechenden Indolen:

	Schmelzpunkt
Methylpseudoparatolisatin, rothe Nadeln	148°
Methylpseudorthotolisatin, ziegelrothe Nadeln . .	157°

Acetylparamethylpseudoisatin, $C_9H_6O_2(NC_2H_3O)$, erhält man durch Zersetzung des Acetyltolylmethylimesatins mit Salzsäure, sowie durch Kochen des Paramethylisatins mit Acetanhydrid. Es krystallisirt aus Benzol in citronengelben Nadeln, welche bei 172° schmelzen und sich in Natronlauge lösen. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich Acetylparamethylisatinsäure, $C_6H_3(CH_3)(NH.CO.CH_3)CO.CO_2H$, aus, welche aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen (Duisberg).

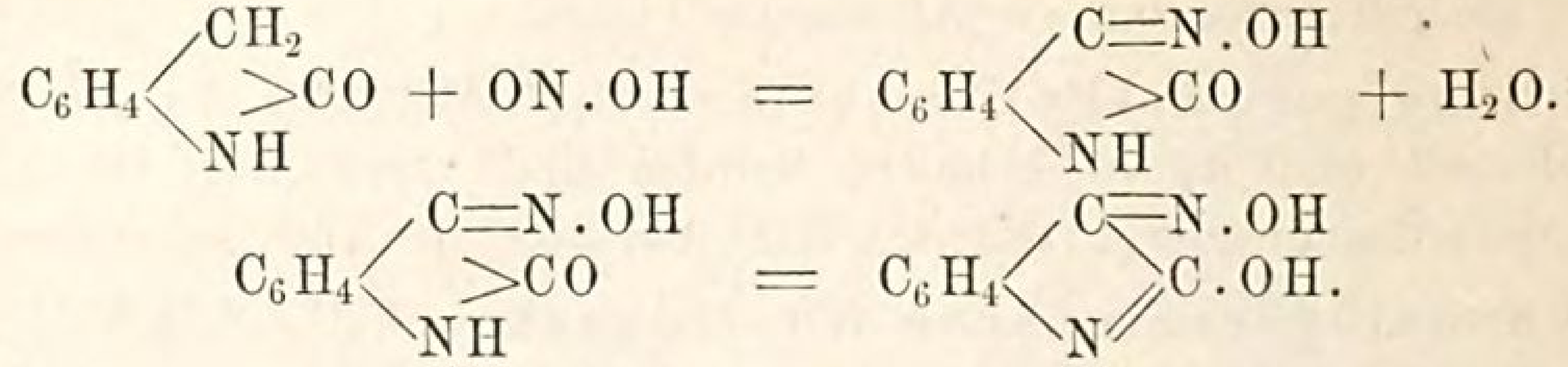
(515) Isatinoxim oder Isatoxim, $C_8H_6N_2O_2$, erhielten Baeyer und Knop, indem sie Stickstofftrioxid in eine einprocentige wässerige Lösung von Oxindol leiteten und nannten es Nitrosoxindol [3]) (§. 506). Wie Gabriel fand, bildet es sich auch, wenn man Hydroxylamin und Isatin in einer Lösung mit verdünntem Weingeist zusammenbringt [4]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ \\ N \end{matrix}\right\rangle C.OH + H_2N.OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C{=}N.OH \\ \\ N \end{matrix}\right\rangle C.OH + H_2O.$$

Seine Bildung aus Oxindol erfolgt demnach so, dass zunächst Iso-

[1]) Panaotović, Journ. prakt. Chem. [2] 33, 73. [2]) Hegel, Ann. Chem. Pharm. 232, 214. [3]) Ibid. 140, 34. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 517.

nitrosoxindol entsteht, welches sich sofort umsetzt, gerade wie Pseudoisatin sich in Isatin verwandelt:



Isatoxim krystallisirt in goldgelben, sehr feinen, langen Nadeln, welche in Wasser sehr schwer, in Weingeist leichter löslich sind und gegen 202° unter Zersetzung schmelzen. In Kalilauge löst es sich mit dunkelrothbrauner Farbe und wird durch Alkalien wieder gefällt.

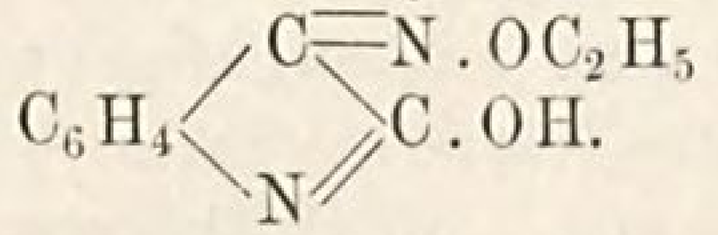
Silberisatoximat, $C_8H_5N_2O_2Ag$, erhält man auf Zusatz von Ammoniak zu einer weingeistigen Lösung von Silbernitrat und Isatoxim, als orangefarbigen, schleimigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein ziegelrothes Pulver bildet.

Aethylisatoximat oder Isatoäthyloxim, $C_8H_5N_2O_2(C_2H_5)$, entsteht leicht durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz und krystallisirt aus Weingeist in feinen, gelben Nadeln, welche bei 138° schmelzen, in Natronlauge löslich sind und durch Kohlendioxid wieder gefällt werden.

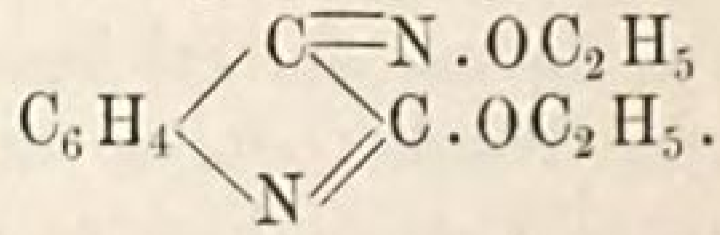
Silberäthylisatoximat, $C_8H_4N_2O_2Ag(C_2H_5)$, wird ähnlich wie Silberisatoximat erhalten und ist ein ziegelrothes, amorphes Pulver.

Diäthylisatoximat oder Aethylisatoäthyloxim, $C_8H_4N_2O_2(C_2H_5)_2$, erhält man aus der vorhergehenden Verbindung, wenn man sie mit einer ätherischen Lösung von Aethyljodid stehen lässt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt es als hellgelbes Oel zurück, welches bei Winterkälte krystallinisch erstarrt und sich sehr rasch in eine schmierige, gelbrothe Masse verwandelt. In kalter Natronlauge löst es sich nur schwierig, während kochende es in Isatoäthyloxim überführt. Da die Aether der Oxime beständige Körper sind, die des Isatins aber nicht, so folgt, dass die Constitution der zwei Aethyläther folgende ist [1]):

Isatoäthyloxim



Aethylisatoäthyloxim



(516) Amidoxindol, $C_8H_8N_2O$, entsteht durch Reduction des Isatoxims mit Zinn und Salzsäure. Sein Hydrochlorat, $C_8H_8N_2O, HCl$, bildet farblose Warzen und wird durch Wasser unter Abscheidung eines rothen Harzes zersetzt. Von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetriger Säure wird es glatt zu Isatin oxydirt [2]). Seine Constitution wird wahrscheinlich durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt:

[1]) Baeyer u. Comstock, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1704. [2]) Baeyer, ibid. **11**, 1228.

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CH-NH_2\\N\end{matrix}\right\rangle C.OH. \qquad C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CH-NH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CO.$$

Die Aether des Isatoxims werden ebenfalls durch Reduction und darauf folgende Oxydation in Isatin verwandelt.

Bromisatoxim, $C_8H_5BrN_2O_2$, erhält man auf Zusatz von Bromwasser zu einer kalten Isatoximlösung in hellgelben, glänzenden Nadeln, welche sehr schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich sind und sich bei 240°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Es löst sich in Kalilauge und wird von Säuren wieder gefällt (Baeyer und Knop).

Dibromisatoxim, $C_8H_4Br_2N_2O_2$, entsteht durch Vereinigung von Hydroxylamin mit Dibromisatin; es ist schwer in Weingeist löslich und krystallisirt aus Eisessig in hellgelben, dicken, zugespitzten Nadeln, welche gegen 255° verkohlen.

Dibromisatoäthyloxim, $C_8H_3Br_2N_2O_2(C_2H_5)$, erhält man aus dem rothen Silbersalz der vorhergehenden Verbindung und Aethyljodid. Es krystallisirt aus Aceton in langen, gelben, seideglänzenden Nadeln, welche bei 115° bis 116° schmelzen. Durch Reduction und nachfolgende Oxydation geht es wieder in Dibromisatin über (Baeyer und Comstock).

Tribromisatoxim, $C_8H_3Br_3N_2O_2$, entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von Isatoxim mit überschüssigem Brom erwärmt. Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus kochendem Weingeist in schmutzig violetten Nadeln, welche bei 162° schmelzen und bei 190° anfangen, in rothen, prismatischen Spiessen zu sublimiren (Baeyer und Knop).

Diazoisatoximchlorid, $C_8H_5N_4O_2Cl$, entsteht, wenn man Amylnitrit zu einer salzsauren, weingeistigen Lösung von Paramidoxindol (§. 478) setzt:

$$2\,NO.OH + HCl + H_2N.C_6H_3\!\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CO =$$

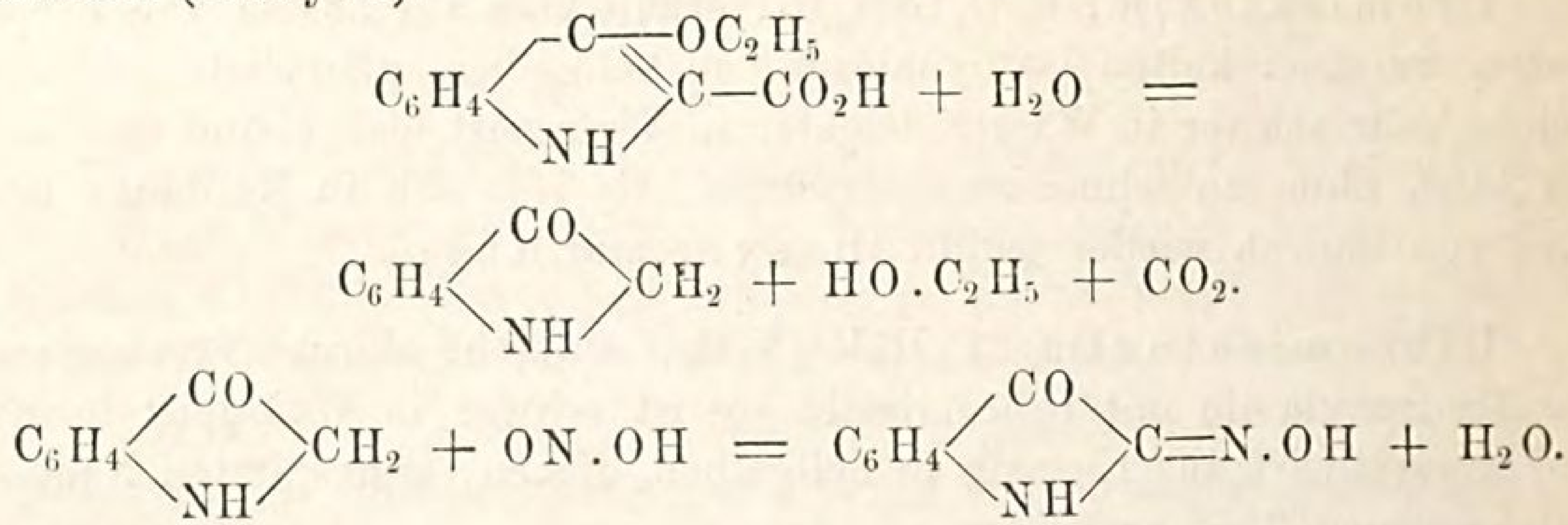
$$ClN{=}NC_6H_3\!\left\langle\begin{matrix}C{=}N.OH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO + 3\,H_2O.$$

Es scheidet sich in goldgelben Nadeln aus, welche beim Erhitzen explodiren und beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol in Isatoxim übergehen [1]).

Paramethylisatoxim, $C_9H_8N_2O_2$, bildet sich durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Paramethylisatin (§. 514) und krystallisirt in langen, gelben Prismen, welche bei 225° bis 226° schmelzen [2]).

[1]) Gabriel und Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 832 und 2332; Gabriel, ibid. **16**, 517. [2]) P. J. Meyer, ibid. **16**, 2261.

(517) Pseudoisatin-α-oxim, $C_8H_6N_2O_2$, früher Nitroso-indoxyl (§. 489) genannt, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure. Hierbei nimmt letztere die Elemente des Wassers auf und verwandelt sich unter Abspaltung von Alkohol und Kohlendioxid in Pseudoindoxyl, auf welches dann die salpetrige Säure einwirkt (Baeyer):

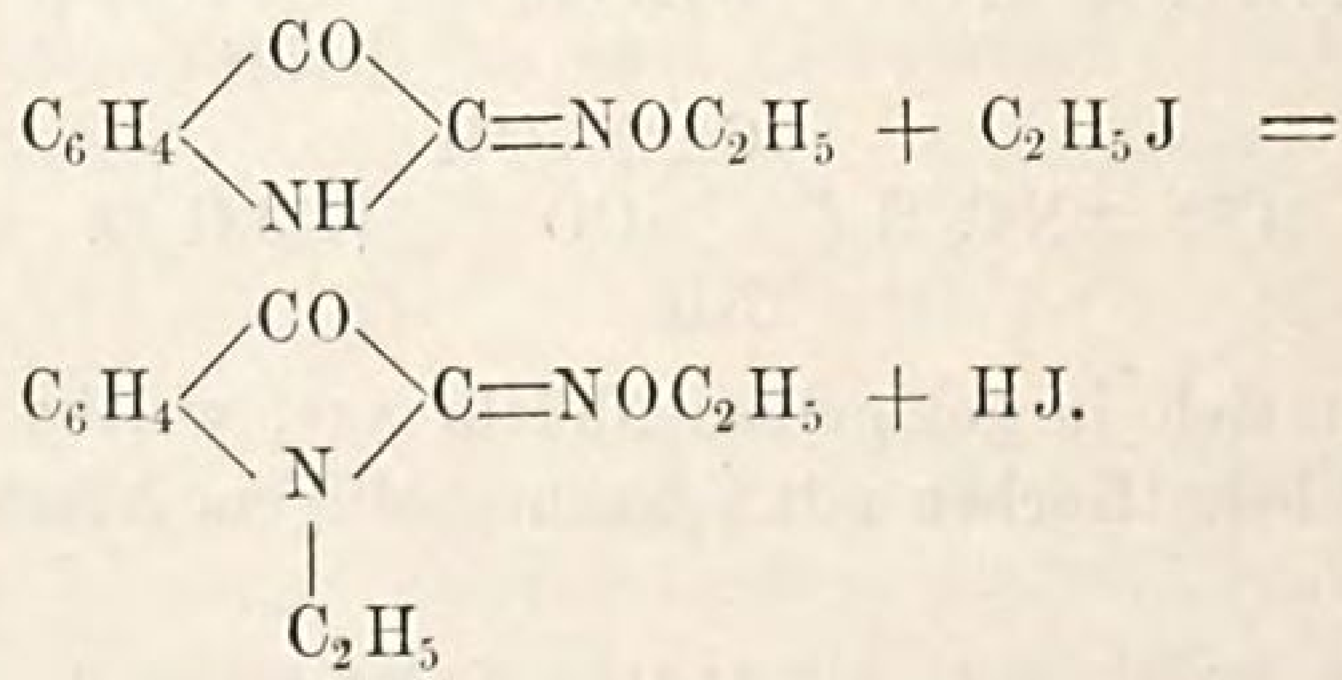


Es krystallisirt aus Weingeist in stark glänzenden, gelben oder orangefarbigen Nadeln, welche sich gegen 200° zersetzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Durch Reduction und nachfolgende Oxydation wird es in Isatin verwandelt und Ammoniumsulfid reducirt es zu Indigoblau.

Pseudoisatin-α-äthyloxim, $C_8H_5N_2O_2(C_2H_5)$, entsteht, wenn man die vorhergehende Verbindung mit Natriumäthylat und Aethyljodid behandelt.

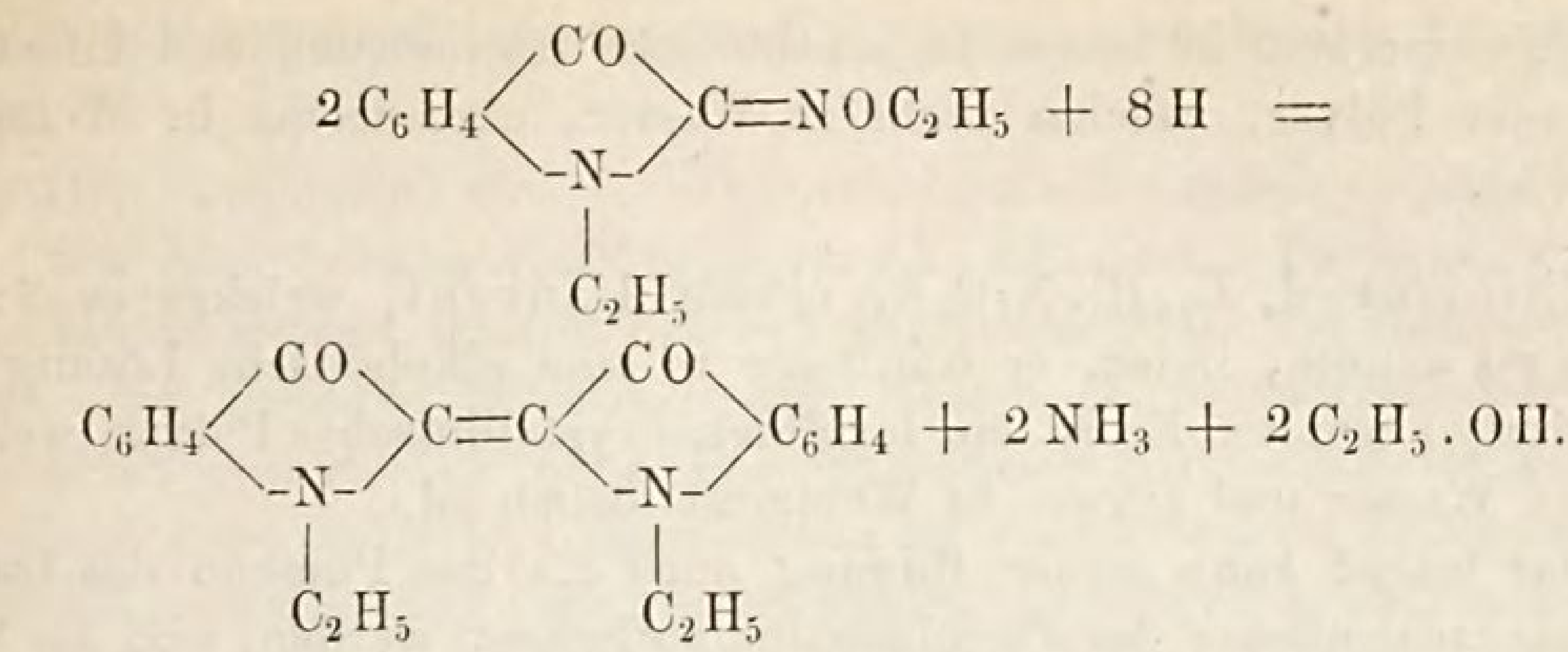
Es krystallisirt in bräunlichgelben Blättchen, welche bei 135° schmelzen, sich in weingeistigem Kali mit violettem und alkoholischem Natriumäthylat mit blauer Farbe lösen. Wie das Pseudoisatin-α-oxim kann es in Isatin und Indigoblau verwandelt werden [1]).

Aethylpseudoisatin-α-äthyloxim, $C_8H_4N_2O_2(C_2H_5)_2$, erhält man durch weitere Einwirkung von Natriumäthylat und Aethyljodid auf die vorhergehende Verbindung:

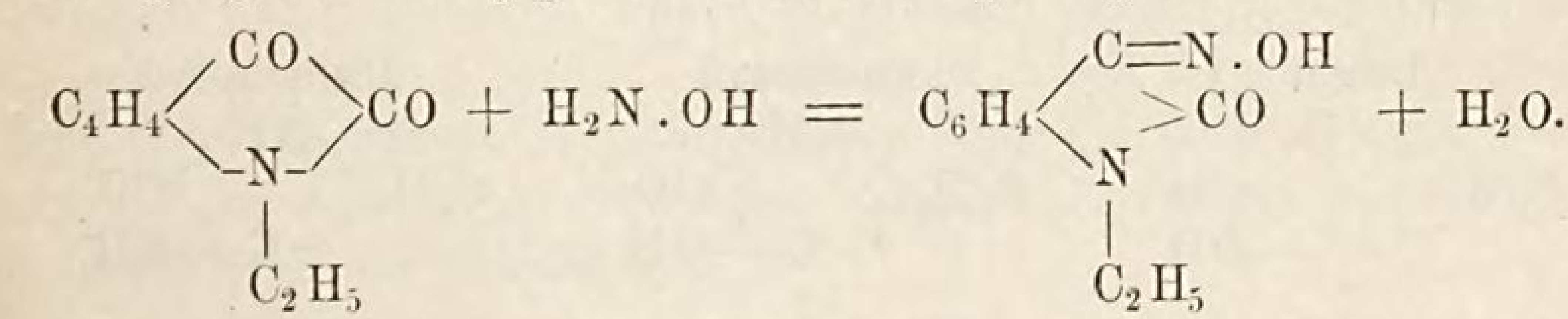


Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln, welche bei 99° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Von Ammoniumsulfid wird es in Diäthylindigo übergeführt [2]):

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 782; 16, 2191. [2]) Ibid. 16, 2201.



Aethylpseudoisatin-β-oxim, $C_8H_7O_2 . N_2C_2H_5$, entsteht durch Vereinigung von Aethylpseudoisatin mit Hydroxylamin:



Es krystallisirt aus Weingeist in gelben, vierseitigen Prismen, welche bei 160° bis 162° schmelzen, bei Einwirkung von Ammoniumsulfid kein Indigoblau liefern und durch Reduction und nachfolgende Oxydation wieder in Aethylpseudoisatin übergehen [1]).

(518) Isatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_4$, erhielt Erdmann durch Auflösen von Isatin in warmem Schwefelammonium[2]) und Laurent, indem er letzteres zu einer weingeistigen Isatinlösung setzte[3]). Später fand er, dass es sich auch bidet, wenn man Isatin mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Zink erwärmt[4]). Wie Baeyer beobachtete, wird die gelbrothe Lösung von Isatin in Eisessig in der Kälte durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber an der Luft die Farbe wieder an, während, wenn man die wässerige Lösung mit wenig Salzsäure und Zinkstaub kocht, sich Dioxindol bildet, wobei das Isatin vollständig in Lösung sein muss, da sich sonst Isatyd bildet, welches man am besten erhält, indem man Isatin mit Eisessig und Zinkstaub kocht[5]).

Isatyd entsteht auch durch Oxydation von Dioxindol in wässeriger Lösung an der Luft (Baeyer und Knop).

Es ist ein weisses, gelbliches oder röthliches Pulver, welches fast nicht in Wasser und wenig in Weingeist löslich ist, aus welchem es in mikroskopischen, schiefen Prismen krystallisirt.

Substitutionsproducte des Isatyds entstehen aus denen des Isatins durch Reduction mit Ammoniumsulfid.

Dithioisatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$, von Erdmann Sulfisatin und von Laurent Sulfisathyd genannt, entsteht beim Einleiten von

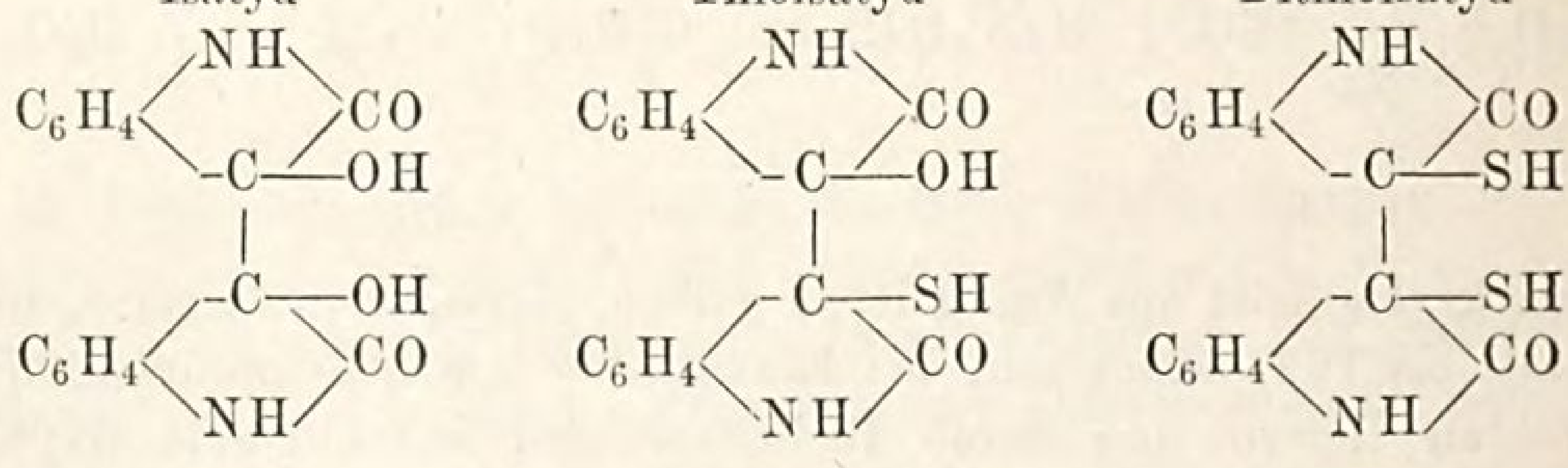
[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2196. [2]) Journ. prakt. Chem. 24, 15. [3]) Ibid. 25, 436; Ann. chim. phys. [3] 3, 382. [4]) Ann. Chem. Pharm. 72, 285. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1309.

Schwefelwasserstoff in kochende, alkoholische Isatinlösung und bildet ein gelbgraues Pulver, welches nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich ist.

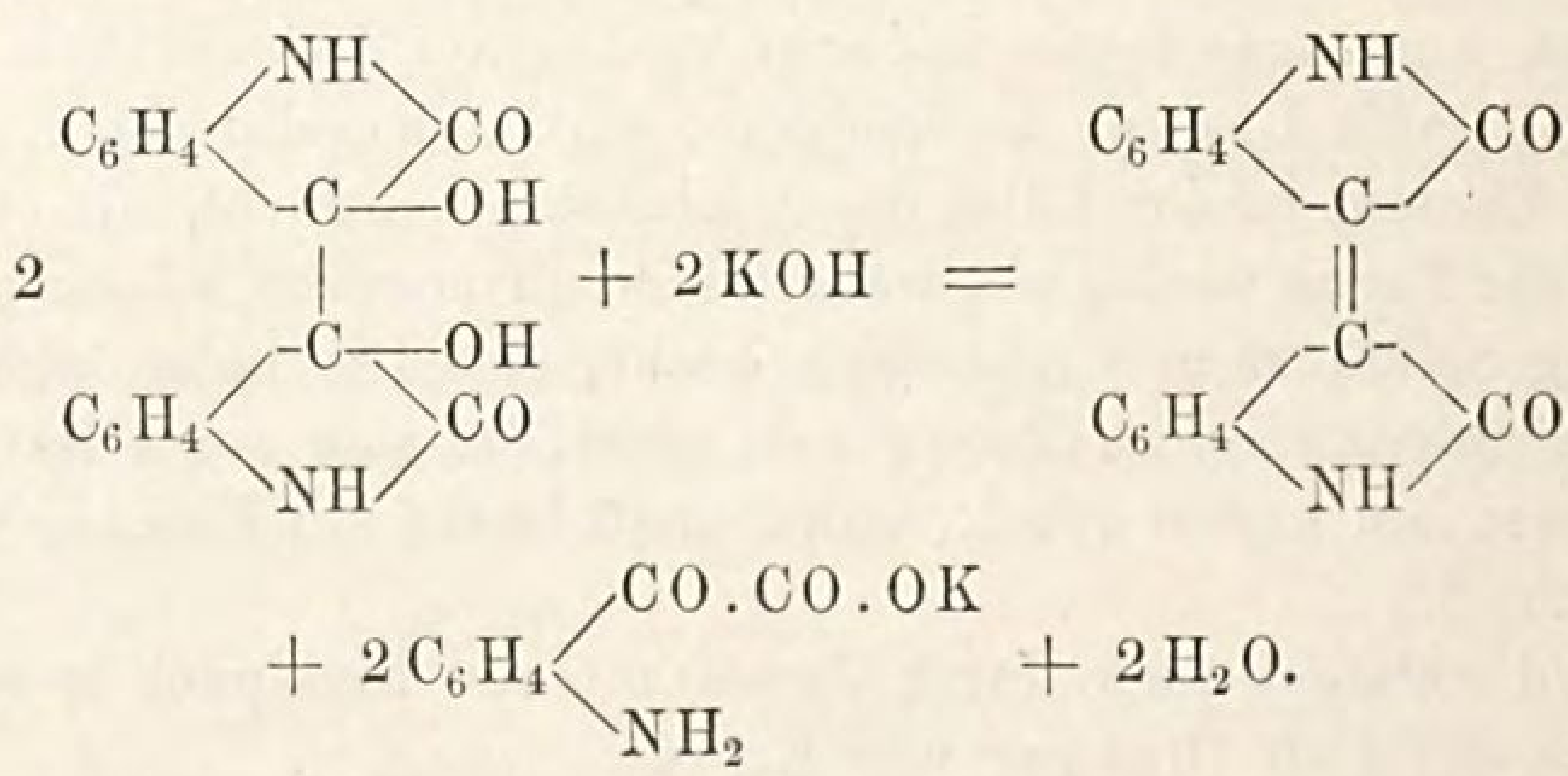
Thioisatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_3S$, erhielt Laurent, welcher es Sulfasathyd nannte, indem er Kalilauge in eine alkoholische Lösung von Dithioisatyd tropfte. Es ist ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches nicht in Wasser und schwer in Weingeist löslich ist.

Das Isatyd kann seiner Bildung nach als das Pinakon des Isatins oder wahrscheinlicher des Pseudoisatins aufgefasst werden, und die Constitution der vorhergehenden Verbindungen lässt sich dann durch folgende Formeln darstellen:

Isatyd — Thioisatyd — Dithioisatyd



Indin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, entsteht, wenn man obige Verbindungen mit alkoholischem Kali kocht, wobei, wenn man Isatyd anwendet, zugleich Isatinsäure entsteht. Es findet demnach zugleich Reduction und Oxydation statt:

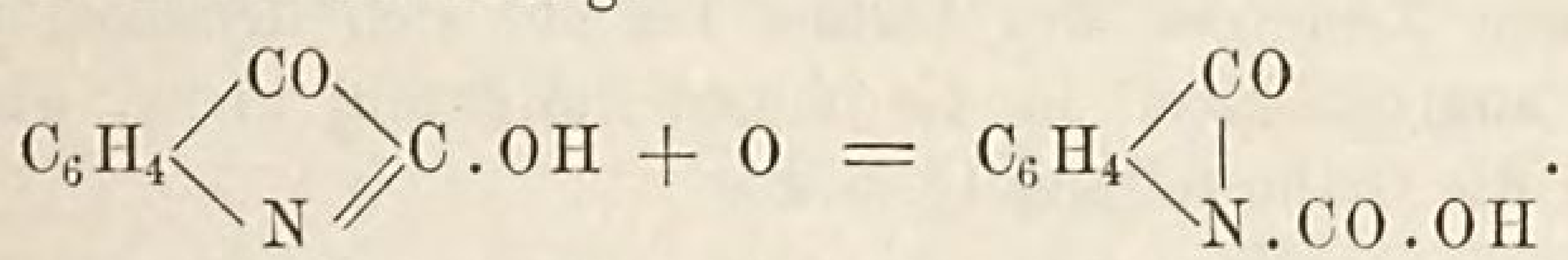


Indin ist mit Indigoblau isomer und bildet dunkelrosenrothe, mikroskopische Krystalle, welche nicht in Wasser und wenig in Weingeist löslich sind. Durch Erhitzen von Dioxindol mit Glycerin erhielt Knop eine isomere, oder vielleicht identische, Verbindung, welche ein violettrothes amorphes Pulver bildet. Mit concentrirtem, alkoholischem Kali giebt Indin das Kaliumsalz der Indinsäure, $C_{16}H_{11}N_2O_3K$, welches kleine schwarze Krystalle bildet, die von Wasser unter Rückbildung von Indin zersetzt werden (Laurent).

Ausser diesen Reductionsproducten des Isatins haben Laurent und Knop noch andere dargestellt. Auch Schützenberger gewann durch

Erhitzen von Isatin mit Jodwasserstoff solche von complicirter Zusammensetzung [1]).

(519) Isatosäure, $C_8H_5NO_3$, erhielt Kolbe durch Oxydation des Isatins mit einer Lösung von Chromtrioxid in Eisessig. Er fand, dass sie aus Aceton in gelben, harten Prismen krystallisirt und beim Kochen mit Wasser oder Erhitzen mit Basen oder Säuren in Orthamidobenzoësäure und Kohlendioxid zerfällt und stellte noch andere Eigenschaften derselben fest. Es war seine letzte Untersuchung [2]), welche von E. v. Meyer im Verein mit seinen Schülern fortgesetzt wurde. Derselbe machte darauf aufmerksam, dass sie mit der Anthranilcarbonsäure (§. 331) grosse Aehnlichkeit habe, von ihr sich aber durch ihre gelbe Farbe und grössere Unbeständigkeit unterscheide [3]). Später stellte sich jedoch heraus, dass dieses auf einer Beimischung beruht, welche man durch salpetrige Säure oder andere Oxydationsmittel zerstören kann und die so gereinigte Verbindung mit der Anthranilcarbonsäure identisch ist [4]). Sie bildet sich aus dem Isatin nach der Gleichung:



Aus Anthranil wird sie, wie schon früher erwähnt, erhalten, wenn man es mit Aethylchlorcarbonat auf 120° bis 140° erhitzt [5]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln oder, wenn nicht rein, in gelben Prismen, die bei 230° schmelzen und in Anthranil und Kohlendioxid zerfallen, während sie in alkalischer Lösung, sowie beim Erwärmen mit starker Salzsäure, in Anthranilsäure übergeht.

Substitutionsproducte der Isatosäure. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom kann man ein Atom Wasserstoff in derselben ersetzen; bei weiterer Behandlung aber entstehen Substitutionsproducte der Anthranilsäure. Man erhält aber die substituirten Isatosäuren leicht durch Oxydation der substituirten Isatine mit einer Lösung von Chromtrioxid in Eisessig, als sandige Krystallpulver, welche man aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt [6]).

Chlorisatosäure, $C_8H_4ClNO_3$, bildet perlmutterglänzende, lange, rechteckige Blättchen, welche unter Aufschäumen bei 265° bis 268° schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure liefert sie eine Chlororthoamidobenzoësäure, welche aus Weingeist in langen Nadeln krystallisirt, die bei 204° schmelzen. In derselben muss das Chlor zur Amidogruppe in der Parastellung sich befinden, da Chlorisatin beim Erhitzen mit Aetzkali in Parachloranilin übergeht. Diese Constitution wird aber der β-Chlororthoamidobenzoësäure zugeschrieben, welche schon bei 148°

[1]) Bull. Soc. chim. 1865, 170. [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 30, 467. [3]) Ibid. [2] 30, 484. [4]) Meyer und Bellmann, ibid. [2] 33, 18. [5]) Friedländer und Wleügel, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2227. [6]) Dorsch, Journ. prakt. Chem. [2] 33, 32.

schmilzt (§. 338); dieselbe geht nämlich durch die Diazoreaction in dieselbe Chlorsalicylsäure über, welche man aus Parachlorphenol und Tetrachlormethan erhält. Es liegt also hier ein Widerspruch vor, welcher noch zu lösen ist.

Dichlorisatosäure, $C_8H_3ClNO_3$, krystallisirt in gelben, anscheinend rhombischen Prismen, die unter Zersetzung bei 254⁰ bis 256⁰ schmelzen. Erst bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure geht sie in Dichlororthoamidobenzoësäure über, welche in kleinen Nadeln krystallisirt und bei etwa 222⁰ bis 224⁰ schmilzt.

Bromisatosäure, $C_8H_4BrNO_3$, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche unter Zersetzung bei 270⁰ bis 275⁰ schmelzen und beim Kochen mit Salzsäure in β-Bromamidobenzoësäure übergehen.

Dibromisatosäure, $C_8H_3Br_2NO_3$, bildet fleischrothe, zusammengesetzte Prismen, welche bei 255⁰ schmelzen und beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure in Parametadibromorthoamidobenzoësäure übergehen. Beim Bromiren des Isatins begiebt sich demnach das zweite Bromatom zum Stickstoff in die Metastellung und nicht, wie Baeyer glaubte, in die Orthostellung (§. 508).

Nitroisatosäure, $C_8H_4(NO_2)NO_3$, entsteht leicht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Isatosäure und krystallisirt aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, welche unter Zersetzung zwischen 220⁰ und 230⁰ schmelzen. Beim Eindampfen mit Salzsäure entsteht ε-Nitroamidobenzoësäure und Zinn und Salzsäure reducirt sie zu α-Diamidobenzoësäure (§. 342)[1]. Folglich befindet sich das Nitroxyl in der Parastellung zum Stickstoff.

Paramethylisatosäure, $C_9H_7NO_3$, entsteht durch Oxydation des Paramethylisatins mit Chromsäure:

$$CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle C.OH + O = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\|\\N.CO.OH\end{matrix}\right. .$$

Sie ist schwer in Wasser, leichter in kochendem Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in Aceton löslich und krystallisirt daraus in kleinen, rhombischen Prismen. Erhitzt man sie auf 245⁰, so zersetzt sie sich plötzlich unter Aufschwellen, schmilzt aber erst oberhalb 300⁰ unter Abgabe von Kohlendioxid. Von kochendem Wasser oder verdünnten Säuren wird sie nicht zersetzt; erhitzt man sie aber mit concentrirter Salzsäure, so spaltet sie sich in Kohlendioxid und α-Amidometatoluylsäure, welche durch die Diazoreaction in Parahomosalicylsäure übergeht.

Nitroparamethylisatosäure, $C_9H_6(NO_2)NO_3$, krystallisirt aus Benzol in blassgelben, rhombischen Tafeln, welche bei 175⁰ schmelzen, und geht durch Reduction in eine Diamidotoluylsäure über[2].

[1]) Kolbe, Journ. prakt. Chem. [2] 30, 477. [2]) Panaotović, Journ. prakt. Chem. [2] 33, 57.

Anthroxanaldehyd, $C_8H_5NO_2$, ist isomer mit Isatin und entsteht, neben Anthranil (§. 331), wenn man Orthonitrophenyloxyacrylsäure, $C_6H_4(NO_2)C_2H(OH)CO_2H$, im Dampfstrom destillirt. Er krystallisirt aus heissem Wasser oder Ligroïn in langen, gelblichen Nadeln, welche bei 72·5° schmelzen, stechend aromatisch riechen und deren Dampf stark zum Niesen reizt. Seine Lösung in sehr verdünntem wässerigem Ammoniak färbt sich beim gelinden Erwärmen mit Zinkstaub intensiv rothviolett. Er löst sich leicht in einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit und färbt, wie andere Aldehyde, eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv roth.

Anthroxansäure, $C_8H_5NO_3$, ist metamer mit Isatosäure und bildet sich durch Oxydation des Aldehyds mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Sie ist kaum in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, aus welchem sie in feinen, weissen Nadeln krystallisirt, die bei 190° bis 191° schmelzen. Setzt man Eisenvitriol zu ihrer warmen, ammoniakalischen Lösung, so geht sie in Isatinsäure über [1]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} C{-}CO.OH \\ | \;\; \rangle O \\ N \end{array}\right. + 2H = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO{-}CO.OH \\ NH_2 \end{array}\right. .$$

Aethenylbenzol oder Phenylacetylen, $C_6H_5.C{\equiv}CH$.

(520) Glaser erhielt diesen Kohlenwasserstoff zuerst aus Phenylpropiolsäure, $C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H$, indem er sie mit Wasser auf 120° erhitzte oder ihr Baryumsalz der trockenen Destillation unterwarf. Er fand, dass er auch entsteht, wenn man β-Phenylbromäthylen, $C_6H_5.CBr{=}CH_2$, mit alkoholischem Kali auf 120° erhitzt [2]), und Friedel stellte ihn auf dieselbe Weise aus β-Phenylchloräthylen dar [3]). Nach Morgan erhält man eine viel bessere Ausbeute, wenn man letztere Verbindung, oder das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon, über nicht ganz zur Rothgluth erhitzten Natronkalk leitet [4]).

Phenylacetylen ist eine eigenthümlich angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 139° bis 140° siedet und sich beim Schütteln mit mässig verdünnter Schwefelsäure mit Wasser zu Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$, verbindet [5]). Wie Acetylen bildet es Metallverbindungen (Glaser).

Natriumphenylacetylen, $C_6H_5.C_2Na$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs und ist ein weisses Pulver, welches sich an der Luft entzündet und mit Kohlendioxid direct zu Natriumphenylpropiolat verbindet.

[1]) Schillinger u. Wleügel, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2222. [2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 151. [3]) Compt. rend. 67, 1192. [4]) Journ. Chem. Soc. 1876, 1, 164. [5]) Friedel und Balsohn, Bull. Soc. chim. 35, 55.

Silberphenylacetylen, $C_6H_5.C_2Ag + Ag_2O$, wird, wenn man eine alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffs mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, als gallertartiger Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen ein hellgraues Pulver bildet, das beim Erhitzen verpufft.

Cuprophenylacetylen, $(C_6H_5.C_2)_2Cu_2$, wird ähnlich mittelst einer ammoniakalischen Cuprochloridlösung dargestellt und ist ein hellgelber Niederschlag, welcher beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak an der Luft sich in Diphenyldiacetylen, $C_6H_5.C{\equiv}C.C{\equiv}C.C_6H_5$, verwandelt, welches die Muttersubstanz des Indigos ist und später beschrieben wird.

Orthonitrophenylacetylen, $C_6H_4(NO_2)C_2H$, entsteht beim Erhitzen von Orthonitropropiolsäure mit Wasser und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Nadeln, welche bei 81° bis 82° schmelzen, stechend riechen und eine gelblichweisse Silber- und eine rothe Cuproverbindung geben [1]). Behandelt man es mit Zinkstaub und Ammoniak, so bildet sich Orthoamidophenylacetylen, $C_6H_4(NH_2)C_2H$, eine gelbe, dicke, ölige Flüssigkeit, welche eigenthümlich, dem Naphtalin ähnlich, im verdünnten Zustande aber wie Indigoküpe [2]) oder nach Müller an Jasmin erinnernd riecht.

Paranitrophenylacetylen bildet sich beim Erhitzen von Paranitrophenylpropiolsäure mit Wasser und krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 152° schmelzen, zimmtähnlich, in ätherischer Lösung aber unangenehm stechend riechen. Es bildet eine gelbliche Silber- und eine rothe Kupferverbindung [3]).

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 2259. [2]) Baeyer u. Landsberg, ibid. 15, 60. [3]) Müller, Ann. Chem. Pharm. 212, 133 u. 139; Drewsen, ibid. 212, 158.

Cumolgruppe.

(521) Pelletier und Walter fanden 1838 in dem Oele, welches bei der Darstellung von Leuchtgas aus Fichtenharz als Nebenproduct gewonnen wird, neben Retinnaphta (Toluol) auch das bei 150° siedende Retinnyl, C_9H_{12} [1]), und in demselben Jahre erhielt Robert Kane durch Destillation von Aceton das isomere Mesitylen, dem er die Formel C_3H_4 gab, weil er annahm, es stehe zum Aceton, C_3H_6O, oder dem Mesitylalkohol (*Mesitic alcohol*), wie er es nannte, in demselben Verhältnisse, wie Aethylen zum Aethylalkohol [2]). Bald fanden Cahours und Gerhardt, dass bei der Destillation von Cuminsäure mit Baryt sich das bei 144° siedende Cumol, C_9H_{12}, bildet, dessen Schwefelsäureverbindung mit Baryt ein anderes Salz bildet, als die des Retinnyls [3]). Gleichzeitig entdeckten sie im Römisch-Kümmelöl das Cymol, $C_{10}H_{14}$, welches bei 175° siedet. Wie schon früher angegeben, glaubte Mansfield, diese zwei Kohlenwasserstoffe auch im Steinkohlentheer aufgefunden zu haben (§. 402).

Eine nähere Untersuchung des Mesitylens von Hofmann ergab, dass es dann ebenfalls die Molecularformel C_9H_{12} hat, aber bestimmt verschieden vom Cumol aus Cuminsäure ist [4]). Cahours, welcher letzteren Kohlenwasserstoff, neben Homologen, im rohen Holzgeist auffand, machte die bemerkenswerthe Angabe, dass auch der bei 164° bis 168° siedende Antheil dieselbe Zusammensetzung und Dampfdichte wie Cumol und Mesitylen, aber weder die Eigenschaften des einen noch des anderen habe [5]).

In einer kurzen Mittheilung über einige Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe gaben dann Warren de la Rue und Müller an, dass die von ihnen benutzte Steinkohlentheernaphta hauptsächlich aus Toluol, Xylol und Pseudocumol bestehe [6]), während Fritzsche fand, dass das Cumol aus Theer eine Schwefelsäureverbindung giebt, deren Barytsalz dem der Retinnylschwefelsäure zu entsprechen scheine [7]).

[1]) Ann. chim. phys. 67, 285; Pogg. Ann. 44, 81. [2]) Ibid. 44, 473. Reichenbach nannte das Aceton oder den Essiggeist, welchen er in den Destillationsproducten des Holzes auffand, Mesit (μεσίτης, der Vermittler): „Der Essiggeist stellt sich bis auf einen gewissen Grad in die Mitte zwischen Alkohol und Aether; nach meinen Beobachtungen kommt ihm in den Empyreumaten, in denen durch ihn manche unter einander wenig oder gar nicht lösliche Stoffe zu einem gemeinsamen Ganzen, wie dem Theer oder dem Holzessig, verbunden werden, vorzugsweise die Stelle eines Vermittlers zu“ (Schweigg. Journ. Chem. Phys. 69, 175). [3]) Ann. Chem. Pharm. 38, 95. [4]) Ibid. 71, 121; Cahours, ibid. 74, 106. [5]) Ibid. 76, 286. [6]) Ibid. 120, 339. [7]) Jahresb. Chem. 1862, 420.

Als dann festgestellt war, dass der gegen 140° siedende Antheil des Steinkohlentheeröls nicht Cumol, sondern Xylol ist, wurde es höchst wahrscheinlich, dass Mansfield's Cymol das nächst höhere Homologe und mit dem Cumol aus Cuminsäure isomer ist, was bald bestätigt wurde, weshalb es Isocumol[1]), Cumol aus Steinkohlentheer[2]) oder Pseudocumol[3]) genannt wurde.

Seine nähere Untersuchung ergab dann, dass es ein Gemisch von Mesitylen mit einem anderen Trimethylbenzol ist, für welches man den Namen Pseudocumol beibehielt[4]), und Jacobsen zeigte dann, dass darin auch das dritte Trimethylbenzol enthalten ist[5]).

Wir kennen jetzt folgende isomere Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}:

s-Trimethylbenzol oder Mesitylen
a-Trimethylbenzol oder Pseudocumol } $C_6H_3(CH_3)_3$
v-Trimethylbenzol oder Hemellithol

Paramethyläthylbenzol
Metamethyläthylbenzol } $C_6H_4\langle {CH_3 \atop C_2H_5}$
Orthomethyläthylbenzol

Isopropylbenzol oder Cumol, $C_6H_5 . CH(CH_3)_2$
Propylbenzol, $C_6H_5 . C_3H_7$.

Trimethylbenzole, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$.

(522) s-Trimethylbenzol oder Mesitylen entsteht beim Erhitzen von Aceton, C_3H_6O, Mesitoxid, $C_6H_{10}O$ oder Phoron, $C_9H_{14}O$[6]) (Bd. III, §. 379 und 380) mit Schwefelsäure, sowie wenn man Allylen in Schwefelsäure löst und die gebildete Allylensulfonsäure mit Wasser destillirt[7]):

$$3\,CH_3 . C_2SO_3H + 3\,H_2O = (CH_3)_3C_6H_3 + 3\,SO_4H_2.$$

Lässt man Methylchlorid auf Metaxylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht Mesitylen neben etwa viermal so viel Pseudocumol.

Um Mesitylen darzustellen, bringt man trockenen Sand in eine grosse tubulirte Retorte, setzt einen Raumtheil käufliches Aceton zu und lässt ein kaltes Gemisch von einem Raumtheil Schwefelsäure und einem halben Raumtheil Wasser in einem langsamen, ununterbrochenen Strome zufliessen. Nach 24 Stunden wird abdestillirt, wobei zuerst wasserhaltiges Aceton übergeht; sobald sich in der Retorte ölige Streifen zeigen, wechselt

1) C. M. Warren, Jahresber. Chem. 1865, 514. 2) Beilstein und Kögler, Ann. Chem. Pharm. 137, 317. 3) Fittig, ibid. 145, 138. 4) Fittig und Wackenroder, ibid. 151, 292. 5) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2511. 6) Claisen, ibid. 7, 1168; Jacobsen, ibid. 10, 885. 7) Fittig u. Schrohe, ibid. 8, 17.

man die Vorlage und destillirt, so lange noch Oel übergeht. Das Destillat wird mit Wasser und Natronlauge gewaschen, getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt [1]).

Mesitylen ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich, nicht unangenehm riecht und bei 163° siedet [2]). Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$ und Uvitinsäure, $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$, und von Chromsäurelösung zu Trimesinsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, oxydirt.

Löst man Pikrinsäure in heissem Mesitylen, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $C_9H_{12} + C_6H_3(NO_2)_3O$ in gelben Blättern ab [3]).

Hexhydromesitylen, $C_6H_9(CH_3)_3$, erhält man durch Erhitzen von Mesitylen mit Phosphoniumjodid auf 280°. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 135° bis 138° siedet, von rauchender Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen wird, beim Erwärmen aber in Trinitromesitylen übergeht [4]).

a-Trimethylbenzol oder Pseudocumol wurde zuerst von Ernst und Fittig künstlich erhalten, indem sie das Xylol des Steinkohlentheers bromirten und das Bromxylol mit Methyljodid und Natrium behandelten [5]). Man erhält es sowohl aus Bromparaxylol [6]) als Brommetaxylol [7]) und dem Dibromtoluol, welches beim Bromiren von Toluol entsteht [8]) (§. 217). Ferner bildet es sich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid und Methylchlorid auf Paraxylol und Orthoxylol, während Metaxylol zugleich auch Mesitylen liefert [9]). Wie Jacobsen gezeigt hat, ist auch das durch Erhitzen des Phorons, $C_9H_{14}O$ (Bd. III, §. 380), mit Zinkchlorid oder Phosphorpentoxid erhaltene Cumol identisch mit Pseudocumol, während bei Anwendung von Schwefelsäure sich Mesitylen bildet [10]).

Um es aus Steinkohlennaphta abzuscheiden, wendet man die bei 160° bis 168° siedende Fraction an und erwärmt sie mit dem gleichen Raumtheil Schwefelsäure auf 80° bis 90°, wobei man gut umschüttelt. Bei einem Versuch fand Jacobsen [11]), dass so von 540 ccm des Kohlenwasserstoffgemisches 390 ccm in Lösung gingen. Zu derselben wurden unter guter Abkühlung 180 ccm Wasser gesetzt; nach 24 Stunden wurde die untere Schicht, welche fast nur aus verdünnter Schwefelsäure bestand, entfernt und der oberen wieder 120 ccm Wasser zugefügt. Nachdem zum Wiederauflösen der gebildeten Krystallkruste erwärmt war, schieden sich nach zwei Tagen 194 g, und nach weiterem Verdampfen der Mutterlauge noch 18 g Pseudocumolsulfonsäure in Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure gereinigt wurden. In den Mutterlaugen findet sich die Mesitylensulfonsäure neben

1) Fittig und Brückner, Ann. Chem. Pharm. **147**, 42. 2) Fittig, ibid. **141**, 132. 3) Robinet, Compt. rend. **96**, 500. 4) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **155**, 273. 5) Ibid. **139**, 148. 6) Fittig u. Jannasch, ibid. **151**, 283. 7) Fittig und Laubinger, ibid. **151**, 257. 8) Jannasch, ibid. **176**, 286. 9) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 2628. 10) Ibid. **10**, 855. 11) Ann. Chem. Pharm. **184**, 199.

etwas Pseudocumolsulfonsäure. Indem man die gereinigte Sulfonsäure der Destillation unterwirft, oder sie mit Salzsäure auf 173° bis 175° erhitzt, erhält man reines Pseudocumol.

Man kann auch die gemischten Sulfonsäuren, nachdem man die freie Schwefelsäure, wie oben angegeben, durch Wasser abgeschieden hat, mit Salzsäure auf 100° erhitzen, wobei nur die Mesitylensulfonsäure zersetzt wird [1]).

Pseudocumol ist auch im Steinöl von Burmah (§. 402) aufgefunden worden und kommt, neben Mesitylen, in allen bis jetzt untersuchten Steinölen vor; das amerikanische Brennöl enthält ungefähr 0·2 Proc. dieser Trimethylbenzole [2]). Pseudocumol siedet bei 169·5° [3]); verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Xylylsäure, Paraxylylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$ und Xylidinsäure, $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$.

v-Trimethylbenzol oder Hemellithol erhielt Jacobsen zuerst durch Destillation von α-Isodurylsäure, $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$, mit Kalk [4]) und fand es dann im Steinkohlentheeröl auf. Zu seiner Darstellung wird die durch wiederholte Destillation gereinigte, bei 172° bis 180° siedende Fraction in warmer Schwefelsäure gelöst und durch Zusatz von etwas Wasser das Gemisch der Sulfonsäuren zur Krystallisation gebracht. Man trennt sie dann, indem man sie in die Baryumsalze, dann in die Natriumsalze und schliesslich in die Sulfamide überführt, wobei man leicht reines Pseudocumolsulfamid, das bei 181° schmilzt und reines, bei 195° schmelzendes Hemellitholsulfamid erhält [5]). Noch einfacher führt man den am schwersten löslichen Theil der Baryumsalze in Natriumsalz über und fällt fractionirt mit Baryumchlorid, bis aus dem Niederschlag kein unter 195° schmelzendes Sulfamid mehr erhalten wird, worauf nur noch die Sulfonsäure des Hemellithols in Lösung vorhanden ist, das man durch Erhitzen mit Salzsäure abscheidet [6]).

Es ist eine bei 175° bis 175·5° siedende Flüssigkeit, welche bei —20° nicht erstarrt und von verdünnter Salpetersäure zu Hemellithylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$, oxydirt wird.

Hexhydrocumol, C_9H_{18}, nennt Renard einen, neben ähnlichen Verbindungen (§. 212) im Harzöl vorkommenden Kohlenwasserstoff, der bei 147° bis 150° siedet [7]). Derselbe ist wohl ein Additionsproduct des Pseudocumols oder Hemellithols.

Halogensubstitutionsproducte der Trimethylbenzole.

(523) Trockenes Chlor wirkt sehr energisch auf kalt gehaltenes Mesitylen ein, und es bildet sich ein Gemisch von Mono-, Di- und Trichlor-

[1]) Armstrong, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1967. [2]) Engler, ibid. **18**, 2234; siehe auch Markownikow, Ann. Chem. Pharm. **234**, 89. [3]) Jacobsen, ibid. **19**, 2513. [4]) Ibid. **15**, 1857. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2511. [6]) Ibid. **19**, 2520. [7]) Ann. chim. phys. [6] **1**, 229.

mesitylen. Wenn man das Product nach dem Waschen mit Natronlauge in siedendem Alkohol löst, scheidet sich fast die ganze Menge des Trichlormesitylens beim Erkalten aus. Aus der Mutterlauge entfernt man den meisten Alkohol durch Destillation, fällt den Rückstand mit Wasser und trennt die ausgeschiedenen Verbindungen durch fractionirte Destillation[1]).

Monochlormesitylen, $C_6H_2Cl(CH_3)_3$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 204° bis 206° siedet und bei —20° nicht erstarrt. Kochende Chromsäurelösung oxydirt es langsam zu Essigsäure, während verdünnte Salpetersäure es in Chlormesitylensäure, $C_6H_2Cl(CH_3)_2CO_2H$, verwandelt.

Dichlormesitylen, $C_6HCl_2(CH_3)_3$, krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen glänzenden Prismen, welche bei 59° schmelzen. Es siedet bei 243° bis 244°, verflüchtigt sich aber schon leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Von einer kochenden Chromsäurelösung wird es kaum angegriffen.

Trichlormesitylen, $C_6Cl_3(CH_3)_3$, wurde schon von Kane erhalten, welcher es Pteleylchlorid, C_3H_3Cl, nannte, weil er annahm, dass das Radical desselben auch in der Ulminsäure (*Ulmus*, πτελέα), einem Zersetzungsproduct der Holzfaser, enthalten sei.

Man erhält es auch, neben Hexmethylbenzol, durch Einwirkung von Methylchlorid auf ein Gemisch von Aluminiumchlorid und Orthodichlorbenzol. Um diese eigenthümliche Bildung zu erklären, kann man annehmen, dass unter anderen folgende Reaction stattfindet:

$$C_6H_4Cl_2 + Al_2Cl_6 = C_6H_4ClAl_2Cl_5 + Cl_2.$$

Das zunächst gebildete Monochlormesitylen wird dann weiter chlorirt[2]).

Trichlormesitylen krystallisirt aus siedendem Alkohol in feinen Nadeln, schmilzt bei 204° bis 205°, siedet bei 280° und sublimirt leicht in prachtvollen glänzenden Spiessen. Von kochender Salpetersäure, Chromsäure oder alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird es kaum angegriffen.

Monobrommesitylen, $C_6H_2Br(CH_3)_3$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf gut gekühltes Mesitylen[3]). Nach Schramm lässt man am besten ein Molecül Brom in ein Molecül Mesitylen im Dunkeln eintropfen[4]). Es ist eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 227° siedet und beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die bei — 1° schmelzen.

Dibrommesitylen, $C_6HBr_2(CH_3)_3$, erhielten Fittig und Storer neben der vorhergehenden Verbindung und Tribrommesitylen. Wie Schramm fand, erhält man es rein, wenn man Monobrommesitylen im

[1]) Fittig u. Hoogewerff, Ann. Chem. Pharm. **150**, 323. [2]) Friedel u. Craffts, Ann. chim. phys. [6] **10**, 411. [3]) Fittig und Storer, Ann. Chem. Pharm. **147**, 6. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 212.

Dunkeln mit der berechneten Menge von Brom behandelt. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, spröden Nadeln, schmilzt bei 64° und siedet bei 285°.

Tribrommesitylen, $C_6Br_3(CH_3)_3$, wurde schon von Hofmann und Cahours erhalten und bildet sich leicht, wenn man drei Molecüle Brom mit einem Molecül Mesitylen im Dunkeln zusammenbringt. Es ist in siedendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in dünnen, spröden Nadeln, während es sich aus heissem Benzol, in welchem es leichter löslich ist, in kleinen, monoklinen Prismen abscheidet, die bei 224° schmelzen.

Monochlorpseudocumol, $C_6H_2Cl(CH_3)_3$, hat Haller aus α-Pseudocumidin durch Sandmeyer's Reaction (§. 158) erhalten; es bildet glänzende, bei 71° bis 72° schmelzende Schuppen oder Blätter [1]).

a-Monobrompseudocumol, $C_6H_2Br(CH_3)_3$, ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : Br = 1:2:4:6$), erhält man am besten durch Einwirkung von Brom auf Pseudocumol im Dunkeln. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in grossen farbenschillernden Blättern, schmilzt bei 73° (Beilstein und Kögler; Haller; Schramm) und siedet bei 236° bis 238° [2]).

s-Monobrompseudocumol (1:2:4:5). Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dibrompseudocumol entsteht, neben der Dibromsulfonsäure, auch eine Monobromsulfonsäure, die beim Erhitzen mit Salzsäure das s-Monobrompseudocumol liefert, welches eine bei 236° bis 238° siedende Flüssigkeit ist (Jacobsen).

v-Monobrompseudocumol, (1:2:4:3), erhält man durch Bromiren der α-Pseudocumolsulfonsäure und Zersetzung des Productes mit überhitztem Wasserdampf, als beinahe geruchlose Flüssigkeit, die bei 226° bis 229° siedet [3]).

Dibrompseudocumol, $C_6HBr_2(CH_3)_3$ (1:2:4:5:6), entsteht, neben der folgenden Verbindung, wenn man Pseudocumol im zerstreuten Tageslicht oder im Dunkeln mit Brom behandelt. Es ist in Weingeist ziemlich löslich, krystallisirt in langen, flachen, glänzenden und sehr biegsamen Nadeln, welche bei 61·3° schmelzen (Schramm) und siedet bei 293° bis 294° (Jacobsen).

Tribrompseudocumol, $C_6Br_3(CH_3)_3$, ist auch in siedendem Weingeist schwer löslich und krystallisirt beim langsamen Erkalten in sehr dünnen, langen, biegsamen Nadeln, welche bei 225° bis 226° schmelzen (Fittig und Laubinger).

Tribromhemellithol, $C_6Br_3(CH_3)_3$, krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, langen, feinen, bei 245° schmelzenden Nadeln [4]).

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 93. 2) Jacobsen, ibid. 19, 1223. 3) Kelbe, ibid. 19, 1546. 4) Jacobsen, ibid. 19, 2520.

Nitrotrimethylbenzole.

(524) Mononitromesitylen, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_3$, hatte schon Kane im unreinen Zustande unter den Händen und nannte es, da er den Stickstoff übersah, Mesitylaldehyd, C_3H_4O. Auch Cahours und Hofmann gelang es nicht, diese Verbindung rein zu erhalten, welche sich bildet, wenn man Mesitylen mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·38 erwärmt. Leicht und in ziemlicher Menge erhält man es als Nebenproduct bei der Darstellung der Mesitylensäure (§. 531), wobei es beim Abdestilliren mit dem Wasserdampf zuerst übergeht[1]). Man kann es auch aus Dinitromesitylen darstellen, indem man letzteres zu Nitroamidomesitylen reducirt, dieses in kaltem Alkohol löst und nun Stickstofftrioxid einleitet, bis die Flüssigkeit deutlich nach Aethylnitrit riecht, worauf man im Wasserbade erwärmt, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelt, das Nitromesitylen mit Wasser abscheidet und mit Wasser destillirt[2]).

Es ist ziemlich leicht in kaltem, fast in jedem Verhältnisse in siedendem Alkohol löslich und krystallisirt in gelblichen, zolllangen, ziemlich dicken, durchsichtigen, glänzenden Prismen oder zuweilen in grossen Tafeln, schmilzt bei 44° [3]) und siedet bei 255° (Ladenburg).

Dinitromesitylen, $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_3$, welches von Hofmann entdeckt wurde[4]), entsteht äusserst leicht, wenn man Mesitylen tropfenweise in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure einträgt; nach kurzem Stehen giesst man in kaltes Wasser und wäscht den käsigen Niederschlag mit Wasser. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in zolllangen, völlig farblosen, prachtvoll glänzenden, rhombischen Prismen, welche bei 86° schmelzen. „Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der das Mesitylen schon in der Kälte vollständig in diese prächtig krystallisirende Verbindung übergeht, ist so charakteristisch, dass sie als das beste Erkennungsmittel desselben dienen kann" [5]).

Trinitromesitylen, $C_6(NO_2)_3(CH_3)$, wurde von Cahours entdeckt[6]) und von Hofmann und Fittig weiter untersucht. Man erhält es, wie die vorhergehende Verbindung, wenn man ein Gemisch von einem Raumtheil rauchender Salpetersäure und zwei Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure anwendet, wobei es sich nach wenigen Augenblicken bildet. Es ist in kaltem Weingeist fast nicht, in siedendem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln, welche bei 230° bis 232° schmelzen. Aus heissem Aceton, in welchem es leichter löslich ist, erhält man es in grossen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen, welche dem triklinen System angehören[7]).

1) Fittig und Storer, Ann. Chem. Pharm. **147**, 1. 2) Ladenburg, ibid. **179**, 170. 3) Biedermann und Ledoux, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 57. 4) Ann. Chem. Pharm. **71**, 130. 5) Fittig, ibid. **141**, 132. 6) Ibid. **69**, 241. 7) Bodewig, Jahresb. Chem. 1879, 369.

α-Mononitropseudocumol, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_3$, ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1:2:4:5$). Bildet sich leicht durch Auflösen von Pseudocumol in concentrirter Salpetersäure[1]) und krystallisirt aus Weingeist in zolllangen, stark lichtbrechenden Prismen, welche bei 71° schmelzen und sich am Lichte gelb färben. Es siedet bei 265° und wird von concentrirter Salpetersäure in der Kälte nicht weiter nitrirt, während dieselbe das Mesitylen sofort in die Dinitroverbindung verwandelt.

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf seine Lösung in alkoholischem Kali geht es in Azopseudocumol, $C_{18}H_{22}N_2$, über, welches sich aus Eisessig in feinen, rothgelben Krystallen ausscheidet, bei 173° bis 174° schmilzt und durch weitere Reduction in das farblose, bei 124° bis 125° schmelzende Hydrazopseudocumol verwandelt wird[2]).

β-Mononitrocumol, (1:2:4:6), ist aus α-Nitropseudocumidin durch die Diazoreaction erhalten worden, und bildet derbe Prismen, welche bei 20° schmelzen[3]).

γ-Mononitropseudocumol (1:2:4:3) wurde ebenso aus γ-Nitropseudocumidin dargestellt und bildet gelbe, bei 30° schmelzende Krystalle[4]).

Trinitropseudocumol, $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$, entsteht durch Eintröpfeln von Pseudocumol in Salpeterschwefelsäure und nachfolgendes Erwärmen. Es ist auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen, kleinen, sternförmig vereinigten, harten Nadeln. Aus heissem Benzol scheidet es sich in ziemlich dicken, durchsichtigen, harten, quadratischen Prismen aus, welche bei 185° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren.

Dieselben sind sehr charakteristisch für Pseudocumol; hat man ein Gemisch desselben mit Mesitylen und nitrirt wie angegeben, so lassen sich die Trinitroverbindungen leicht durch Umkrystallisiren aus Benzol trennen, da man die Nadeln des Trinitromesitylens leicht neben den derben Krystallen des Trinitrocumols erkennen und mechanisch davon abscheiden kann[5]). Nach Engler, welcher diese Methode benutzt hat, um die Gegenwart der zwei Trimethylbenzole in Steinölen nachzuweisen (§. 522), krystallisirt das Gemisch der Trinitroverbindungen bei 167°. Um es in seine Bestandtheile zu zerlegen, erhitzt man es mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von Alkohol mehrere Stunden im Wasserbade, wobei das Trinitropseudocumol in Lösung geht und das Trinitromesitylen zurückbleibt.

Wenn man Pseudocumol mit rauchender Salpetersäure kocht, so entsteht, neben Trinitropseudocumol, eine flüssige Verbindung, welche wahr-

[1]) Schaper, Zeitschr. Chem. 1867, 12; Fittig und Laubinger, Ann. Chem. Pharm. 151, 259. [2]) Pospjechow, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, Ref. 217. [3]) Edler, ibid. 18, 629. [4]) Mayer, ibid. 20, 966. [5]) Fittig und Wackenroder, ibid. 151, 295.

scheinlich Dinitropseudocumol ist, die aber nicht rein erhalten werden konnte (Fittig und Laubinger).

Trinitrohemellithol, $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$. Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Hemellithol entsteht zunächst ein gegen 100° schmelzendes Mononitroproduct, welches bei längerer, schliesslich durch Erwärmen unterstützter Behandlung in die Trinitroverbindung übergeht, die aus heissem Alkohol in derben, glasglänzenden Prismen krystallisirt und bei 209° schmilzt (Jacobsen).

Trimethylbenzolsulfonsäuren, $C_6H_2(CH_3)_3SO_3H$.

(525) Mesitylensulfonsäure wurde zuerst von Hofmann durch Auflösen von Mesitylen in rauchender Schwefelsäure erhalten und dann von Fittig, Jacobsen und Rose[1]) näher untersucht. Sie bildet rhombische Tafeln, welche bei 77° schmelzen und zwei Molecüle Krystallwasser enthalten, das sie beim Trocknen über Schwefelsäure verlieren. Ihre Salze krystallisiren gut.

Mesitylensulfonchlorid, $C_6H_2(CH_3)_3SO_2Cl$, krystallisirt aus Aether in grossen, keilförmigen, bei 57° schmelzenden Nadeln[2]).

Mesitylensulfamid, $C_6H_2(CH_3)_3SO_2.NH_2$, ist in 3000 Theilen Wasser von 0° und 185 Theilen siedenden Wassers löslich und krystallisirt daraus in langen haarfeinen Nadeln. In Weingeist löst es sich viel leichter und bildet, daraus krystallisirt, nach dem Trocknen eine langfaserige, asbestähnliche Masse, welche bei 141° bis 142° schmilzt und leicht zu einer wolligen Krystallmasse sublimirt. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° bis 165° zerfällt es in Ammoniak, Schwefelsäure und Mesitylen. Man kann diese Verbindung zur Trennung des letzteren von Pseudocumol benutzen, da dessen Sulfamid in Wasser und Weingeist schwerer löslich ist[3]). 100 Theile Alkohol von 83 Proc. lösen:

	Mesitylensulfamid	Pseudocumolsulfamid
bei 0°	5·55	1·19
beim Siedepunkt . .	113·65	22·73

Mesitylendisulfonsäure, $C_6H(CH_3)_3(SO_3H)_2$, entsteht beim Erwärmen von Mesitylen mit zehn Theilen rauchender Schwefelsäure auf 30° bis 40° während zwei bis drei Tagen, wobei man nach und nach, etwa alle zehn Stunden, drei bis vier Theile Phorphorpentoxid zusetzt. Sie krystallisirt in leicht zerfliesslichen Nadeln. Erhitzt man ihr Kaliumsalz, $C_6H(CH_3)_3(SO_2K)_2 + 2H_2O$, so zerfällt es ziemlich glatt unter Abscheidung von Mesitylen[4]):

$$C_6H(CH_3)_3(SO_3K)_2 + 2H_2O = C_6H_3(CH_3)_3 + 2SO_4KH.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **164**, 53. [2]) Holtmeyer, Zeitschr. Chem. 1867, 686. [3]) Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 184. [4]) Barth u. Herzig, Monatsh. Chem. **1**, 808.

α-Pseudocumolsulfonsäure, ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1:2:4:5$). Die Darstellung derselben wurde schon oben angegeben; sie krystallisirt in Würfeln, welche in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich sind und bei 111⁰ bis 112⁰ schmelzen [1].

α-Pseudocumolsulfonchlorid, $C_6H_2(CH_3)_3SO_2Cl$, scheidet sich aus Aether in grossen, wasserhellen, monoklinen, bei 61⁰ schmelzenden Prismen ab [2].

α-Pseudocumolsulfonamid, $C_6H_2(CH_3)_3SO_2.NH_2$, löst sich in 7000 Theilen kaltem und 380 Theilen siedendem Wasser; in kaltem Weingeist ist es ziemlich schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in kurzen, durchsichtigen, harten Prismen, welche beim Erhitzen mit Salzsäure auf 173⁰ bis 175⁰ unter Freiwerden von Pseudocumol zersetzt werden (Jacobsen).

β-Pseudocumolsulfonsäure (1:2:4:6) wird erhalten, indem man *α*-Brompseudocumol in rauchender Schwefelsäure löst und das Natriumsalz der Bromsulfonsäure mit Ammoniak und Zinkstaub behandelt. Ihr Baryumsalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

β-Pseudocumolsulfonamid scheidet sich aus heissem Weingeist als weiche, aus feinen Prismen bestehende Krystallmasse ab, und aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol krystallisirt es in dicken Prismen, welche bei 178⁰ bis 179⁰ schmelzen [3].

γ-Pseudocumolsulfonsäure (1:2:4:3) ist aus Dibrompseudocumolsulfonsäure erhalten worden und bildet ein leicht lösliches Natriumsalz.

γ-Pseudocumolsulfamid bildet kleine, flache Nadeln oder Blättchen, welche gegen 113⁰ schmelzen (Jacobsen).

Hemellitholsulfonsäure (1:2:3:5) krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in stumpf rhombischen oder sechsseitigen, wasserhaltigen Tafeln und bildet ein sehr schwer lösliches Baryumsalz.

Hemellitholsulfonamid krystallisirt aus heissem Alkohol in kurzen, derben, harten, durchsichtigen Prismen, die in kaltem Weingeist noch schwerer löslich sind als Pseudocumolsulfonamid und bei 195⁰ schmelzen. Bei der Oxydation liefert es zwei Sulfaminhemillithylsäuren (§. 534) [4].

Trimethylhydroxybenzole, $C_6H_2(CH_3)_3OH$.

(526) Mesitol ist aus Amidomesitylen oder Mesidin durch die Diazoreaction [5], sowie aus Mesitylensulfonsäure durch Schmelzen mit Aetzkali [6])

[1]) Kelbe u. Pathe, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1546. [2]) Radlof, ibid. **11**, 32. [3]) Jacobsen, ibid. **19**, 1218; Kelbe und Pathe, ibid. **19**, 1546. [4]) Jacobsen, ibid. **15**, 1858; **19**, 2511 und 2517. [5]) Biedermann und Ledoux, ibid. **8**, 57. [6]) Ibid. **8**, 250; Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. **195**, 265.

erhalten worden und bildet Krystalle, welche phenolartig riechen und bei 68° bis 69° schmelzen. Es ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, siedet bei 219·5° und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Nitromesitol, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3OH$, welches durch die Diazoreaction aus Nitromesidin dargestellt wurde, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Blättchen, welche bei 64° schmelzen und leicht mit Wasserdampf flüchtig sind.

Amidomesitol, $C_6H(NH_2)(CH_3)_3OH$. Das Hydrochlorat desselben entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitromesitol und krystallisirt in Nadeln; die freie Base bildet Krystalle, welche leicht verharzen [1]).

α-Pseudocumenol ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : OH = 1:2:4:5$), entsteht beim Schmelzen von Pseudocumolsulfonsäure mit Kali [2]) und ist auch aus α-Pseudocumidin durch die Diazoreaction [3]) erhalten worden. Es bildet feine, biegsame, wie Phenol riechende Nadeln, schmilzt nach Auwers bei 73° und siedet bei 232°. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung, und beim anhaltenden Schmelzen mit Aetzkali geht es in Oxyxylylsäure über, welche beim Erhitzen mit Kalk in Kohlendioxid und a-Metaxylenol zerfällt.

Pseudocuminylmethyläther, $C_6H_2(CH_3)_3OCH_3$, entsteht beim Erwärmen einer mit Schwefelsäure und Kaliumnitrit versetzten Lösung von α-Cumidin in Methylalkohol und ist eine angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit [4]), welche bei 209° bis 211° siedet (Auwers).

Nitro-α-Pseudocumenol, $C_6(CH_3)_3H(NO_2)OH$ (1:2:4:3:5). Wenn man α-Pseudocumenol in gut gekühlte, rauchende Salpetersäure einträgt, so bildet sich eigenthümlicher Weise Nitropseudocumenylnitrat, $C_6(CH_3)_3H(NO_2)ONO_2$, welches aus Aether in glänzenden, rhombischen Tafeln oder Prismen krystallisirt, die unter Zersetzung bei 84° schmelzen und beim Verdampfen mit Alkohol auf dem Wasserbade in Nitropseudocumenol übergehen, welches in langen, rothgelben, fettglänzenden Nadeln oder Prismen krystallisirt, die bei 48° schmelzen und beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wieder in das Nitrat übergehen, welches auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Pseudocuminylmethyläther erhalten wird.

Dinitropseudocumenol, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2OH$, entsteht aus dem metameren Nitrat durch Einwirkung von Ammoniak, wobei zugleich etwas Nitropseudocumenol und ein harzartiger Körper gebildet wird. Es krystallisirt aus Weingeist in gelben, gekreuzten oder büschelförmig verwachsenen Nadeln, welche bei 112° schmelzen [5]). In Alkalien löst es sich mit tiefrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt.

[1]) Knecht, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 1375. [2]) Reuter, ibid. **11**, 29. [3]) Liebermann und Kostanecki, ibid. **17**, 885; Auwers, ibid. **17**, 2976. [4]) Hofmann, ibid. **17**, 1918. [5]) Auwers, ibid. **18**, 2655.

Amido-α-Pseudocumenol, $C_6(CH_3)_3H(NH_2)OH$, entsteht, wenn man mit α-Cumenol auf ein Diazobenzolsalz einwirkt und das entstandene Phenylazopseudocumenol, $C_6H_5.N_2.C_6(CH_3)_3H(OH)$, mit Zinn und Salzsäure reducirt (Liebermann und Kostanecki), und in derselben Weise erhält man es aus dem oben beschriebenen Nitrat. Es ist ein krystallinischer Körper, welcher in Nadeln sublimirt, bei 166° bis 167° schmilzt und mit Liebermann's Reagens eine rothviolette Färbung giebt.

β-Pseudocumenol (1:2:4:6) ist aus β-Pseudocumidin[1]) und aus β-Pseudocumolsulfonsäure[2]) erhalten worden; es bildet bei 95° schmelzende Krystalle und siedet bei 230° bis 231°.

γ-Pseudocumenol (1:2:4:3) hat man ebenfalls aus dem entsprechenden Pseudocumidin[3]) und aus der Sulfonsäure (Jacobsen) erhalten. Es krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, schmilzt bei 62° und siedet bei 232° bis 234°. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung.

Hemellithenol (1:2:3:5) erhielt Jacobsen aus der Sulfonsäure; es krystallisirt aus Weingeist in langen, flachen, bei 81° schmelzenden Nadeln und giebt ebenfalls keine Färbung mit Eisenchlorid.

Trimethyldihydroxybenzole.

(527) Pseudocumohydrochinon, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$. Das entsprechende Chinon entsteht durch Oxydation von Isodurenol, $C_6H(CH_3)_4OH$[4]), und Isoduridin, $C_6H(CH_3)_4NH_2$[5]), als chinonartig riechende, gelbe, ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen, bei 11° schmelzenden Krystallmasse erstarrt und von schwefliger Säure in das Hydrochinon übergeführt wird, das aus heissem Wasser in prachtvollen, weissen Nadeln krystallisirt, welche bei 169° schmelzen.

Nitropseudocumolhydrochinon, $C_6(NO_2)(CH_3)_3(OH)_2$. Wenn man Pseudocumolcarbonsäure, $C_6(CH_3)_3O_2.CO_2H$, mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, so entsteht Nitropseudocumolchinon, $C_6(NO_2)(CH_3)_3O_2$, dessen Bildung der von Nitranilsäure aus Dioxyterephtalsäure entspricht (§. 467). Das Chinon bildet goldgelbe, bei 113° schmelzende Blättchen, welche leicht sublimiren und von schwefliger Säure in das Hydrochinon übergeführt werden, das in langen, goldgelben Nadeln krystallisirt und bei 106° schmilzt[6]).

Mesorcin, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$, entsteht leicht, wenn man salzsaures Amidomesitol in Wasser löst und unter Abkühlung die theoretische Menge Natriumnitrit zusetzt, wobei sich Stickstoff entwickelt; die Reaction wird

[1]) Edler, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 629. [2]) Jacobsen, ibid. 19, 1218. [3]) Engel, ibid. 18, 2229. [4]) Hofmann, ibid. 17, 1916. [5]) Nölting und Baumann, ibid. 18, 1152. [6]) Nef, Ann. Chem. Pharm. 237, 17.

durch Kochen vervollständigt. Mesorcin ist leicht in Aether, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, sublimirt in blendend weissen, glänzenden Blättchen, die bei 149° bis 150° schmelzen und siedet bei 274° bis 275°. Destillirt man seine mit Eisenchlorid versetzte Lösung, so entsteht Hydroxymetaxylochinon (§. 410), das sich leicht durch seine charakteristische Reaction erkennen lässt, und erwärmt man es mit Schwefelsäure, so entsteht ein Farbstoff, welcher sich in Alkalien mit rother Farbe löst; die verdünnte, schön rosarothe Lösung zeigt eine intensive, grüne Fluorescenz [1]).

Amidotrimethylbenzole.

(528) Amidomesitylen oder Mesidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, entsteht durch Reduction des Nitromesitylens (Fittig und Storer), sowie beim Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid auf den Schmelzpunkt des Bleies [2]) und findet sich auch in wechselnder Menge im Rohcumidin (§. 532) [3]). Es ist eine bei 229° bis 230° siedende Flüssigkeit [4]), welche fast dasselbe specifische Gewicht wie Wasser hat.

Dimethylmesidin, $C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2$, ist eine bei 213° bis 214° siedende Flüssigkeit, welche sich selbst bei 150° nicht mit Methyljodid verbindet (Hofmann).

Acetmesidid, $C_6H_2(CH_3)_3NH(C_2H_3O)$, krystallisirt aus heissem Weingeist in breiten Prismen, welche bei 216° bis 217° schmelzen.

Mesitylcarbimid, $C_6H_2(CH_3)_3NCO$. Durch Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf Mesidin erhält man das Mesitylurethan, $C_6H_2(CH_3)_3NH.CO.OC_2H_5$, welches bei 61° bis 62° schmelzende Nadeln bildet und beim Erhitzen mit Phosphorpentoxid in Mesitylcarbimid übergeht. Dasselbe ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei 218° bis 220° siedet, sich nach kurzer Zeit trübt und eine gallertartige Masse ausscheidet (Eisenberg).

Mesitylsenföl, $C_6H_2(CH_3)_3NCS$, gewann Eisenberg durch Erhitzen von Mesidin mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali. Es krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, welche schwach stechend riechen und bei 64° schmelzen.

Nitromesidin, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3NH_2$, erhielt Maule durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Dinitromesitylen [5]). Die Reaction geht nur langsam voran [6]) und wird durch

[1]) Knecht, Ann. Chem. Pharm. 15, 1375. [2]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 715; 8, 61. [3]) Eisenberg, ibid. 15, 1011; Inauguraldissert. Berlin 1882; Engel, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2229. [4]) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 179, 163. [5]) Ibid. 13, 137. [6]) Biedermann und Ledoux, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 57; Knecht, ibid. 15, 1375.

Gegenwart von Ammoniak nicht sehr beschleunigt (Ladenburg). Nitromesidin krystallisirt aus Weingeist in goldgelben Nadeln, welche bei 73⁰ bis 74⁰ schmelzen und von kochender Natronlauge nicht zersetzt werden.

Nitroacetmesidid, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3NH(C_2H_3O)$, entsteht, wenn man Acetmesidid mit nicht ganz concentrirter Salpetersäure behandelt (Ladenburg) oder rauchende Salpetersäure zu seiner Lösung in Eisessig setzt (Biedermann und Ledoux). Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in seideglänzenden Nadeln oder kleinen Prismen, welche bei 191⁰ schmelzen und beim Kochen mit Alkalien nicht zersetzt werden. Es ist eine schwache Base, welche sich in concentrirter Salzsäure löst und nicht von Wasser, aber von Ammoniak gefällt wird. Erhitzt man es mit der Säure auf 150⁰, so zerfällt es in Nitromesidin und Essigsäure.

Dinitromesidin, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3NH_2$, erhielt Fittig durch Reduction von Trinitromesitylen mit Ammoniumsulfid. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in glänzenden, gelben Nadeln, welche bei 193⁰ bis 194⁰ schmelzen.

Dinitroacetmesidid, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3NH(C_2H_3O)$, entsteht durch Auflösen der Mononitroverbindung in Salpeterschwefelsäure und krystallisirt aus heissem Alkohol in blendend weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 275⁰ schmelzen und beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Essigsäure und Dinitromesidin gespalten werden (Ladenburg).

Diamidomesitylen, $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitromesitylen (Fittig) sowohl, als auf Trinitromesitylen, indem dabei Ammoniak abgespalten wird (Ladenburg). Aus heissem Wasser krystallisirt es in haarfeinen Nadeln und aus einer ätherischen Lösung scheidet es sich in durchsichtigen, monoklinen Krystallen ab, welche bei 90⁰ schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen in glänzenden Nadeln krystallisiren. Chromsäurelösung oxydirt es zu Hydroxymetaxylochinon; seine Salze krystallisiren gut.

Nitrodiamidomesitylen, $C_6(NO_2)(CH_3)_3(NH_2)_2$, entsteht bei weiterer Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Dinitromesidin. Aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, krystallisirt es in ziemlich grossen, orangerothen Blättern, und aus Alkohol scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten in sehr grossen, prachtvoll ausgebildeten, völlig durchsichtigen, mit Edelsteinglanz begabten, monoklinen Krystallen ab, welche nahezu die Farbe des Natriumnitroprussids besitzen und unstreitig zu den schönsten Körpern der organischen Chemie gehören. Es schmilzt bei 184⁰ und ist eine gut charakterisirte Base; sein Hydrochlorat, $C_9H_9(NO_2)(NH_2)_2(ClH)_2$, bildet farblose oder schwach gelbliche, quadratische Tafeln (Fittig).

(529) α-Pseudocumidin ($CH_3:CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5$) erhielt Schaper durch Reduction von α-Nitropseudocumol. Man gewinnt es im Grossen, indem man das käufliche Xylidin (§. 411) mit Salzsäure und

Methylalkohol auf 250° erhitzt. Aus dem Rohcumidin, welches isomere Basen enthält, stellt man das schwer lösliche, salpetersaure α-Pseudocumidin dar und zersetzt es durch Natronlauge [1]). Man kann auch den zwischen 232° bis 235° siedenden Theil des Rohcumidins durch Waschen mit Alkohol reinigen [2]).

α-Pseudocumidin krystallisirt aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln und aus Weingeist in grossen, glänzenden, durchsichtigen Prismen, schmilzt bei 68° und siedet bei 234° (Auwers). Man benutzt es zur Darstellung von Azofarben. Seine Salze krystallisiren gut. Durch Oxydation mit Kaliumferricyanid geht es in das oben erwähnte Azopseudocumol über (Pospjechow).

Methylpseudocumidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH(CH_3)$, schmilzt bei 44° und siedet bei 237°.

Dimethylpseudocumidin, $C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2$, ist ein blumenartig riechendes Oel, welches schon bei 222° siedet (Hofmann).

α-Acetpseudocumid, $C_6H_2(CH_3)_3NH(C_2H_3O)$, krystallisirt in derben, weissen Nadeln, welche bei 164° schmelzen (Auwers).

α-Nitropseudocumidin, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3NH_2$. Wenn man die vorhergehende Verbindung nitrirt, so entsteht Nitroacetpseudocumid, das in langen, gelblichen, bei 202° bis 204° (Auwers) schmelzenden Prismen krystallisirt und durch Abspaltung des Acetyls in Nitropseudocumidin übergeht, welches sich aus Alkohol in grossen, rothen, triklinen Krystallen ausscheidet, die bei 46° bis 47° schmelzen.

α-Diamidopseudocumol, $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$ (1:2:4:5:6), wurde durch Reduction von α-Nitropseudocumidin erhalten. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche gegen 90° schmelzen; die sehr verdünnte Lösung seines Hydrochlorats wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt, und das trockene, ganz neutrale Salz entwickelt Salzsäure, wenn man es mit Benzaldehyd erwärmt; die Base ist demnach ein Orthodiamin (§. 45), was weiter dadurch bewiesen ist, dass das Nitropseudoamid bei der Reduction in Aethenyldiamidopseudocumol übergeht:

$$C_6H(CH_3)_3\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NH.CO.CH_3\end{matrix}\right. + 6H = C_6H(CH_3)_3\left\langle\begin{matrix}-N-\\NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 + 3H_2O.$$

Die so erhaltene Verbindung wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht zersetzt [3]).

α-Dinitropseudocumidin, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3NH_2$. Durch weiteres Nitriren von Nitroacetpseudocumid entsteht Dinitroacetpseudocumid, das bei 280° schmilzt und beim Erwärmen mit Schwefelsäure

[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2985. [2]) Auwers, ibid. **18**, 2661. [3]) Edler, ibid. **18**, 629.

in Dinitropseudocumidin verwandelt wird, welches aus Weingeist in langen, glänzenden, orangegelben Nadeln krystallisirt, die bei 183° schmelzen. Es hat nur schwach basische Eigenschaften und geht bei der Reduction in eine starke Base über, welche noch nicht näher untersucht ist [1]).

Pseudocumylhydrazin, $C_6H_2(CH_3)_3N_2H_3$, wird aus α-Cumidin nach dem Verfahren von Fischer (§. 161) erhalten; es krystallisirt aus Aether in Nadeln, welche bei 120° schmelzen. Diese Verbindung wurde dargestellt, um zu ermitteln, ob das technisch dargestellte Cumidin identisch mit dem aus Pseudocumol erhaltenen ist, und zu diesem Zwecke in den Kohlenwasserstoff verwandelt, nach einer von Baeyer angegebenen Methode, die darin besteht, dass man das mit der vierfachen Wassermenge versetzte Hydrazin zum Kochen erhitzt und tropfenweise eine zehnprocentige Kupfersulfatlösung zusetzt:

$$C_6H_2(CH_3)_3NH.NH_2 + 2\,CuSO_4 + H_2O = C_6H_3(CH_3)_3 + Cu_2O + N_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Es wurde so reines Pseudocumol erhalten [2]).

β-Pseudocumidin (1:2:4:6) erhält man durch Reduction von β-Nitropseudocumol mit Essigsäure und Eisenfeile. Es ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse, welche bei 36° schmilzt [3]).

γ-Pseudocumidin (1:2:4:3) ist im Rohcumidin enthalten; als die bei 225° bis 227° siedende Fraction mit Eisessig zwölf Stunden lang gekocht wurde, bildete sich die Acetverbindung, welche, nachdem sie durch Pressen von nicht angegriffenem Oel befreit war, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurde, wobei sich zuerst wenig Acetmesidid ausscheidet, während aus den Mutterlaugen eine bei 112° siedende Verbindung erhalten wurde, welche bei der Destillation mit Aetzkali das neue Cumidin lieferte [4]), welches auch durch Reduction von γ-Nitropseudocumol erhalten wurde und eine bei 236° siedende Flüssigkeit ist (Mayer).

γ-Nitropseudocumidin, $C_6H(CH_3)_3NO_2(NH_2)$ (1:2:4:3:5), erhielten Fittig und Laubinger bei der Reduction von Trinitropseudocumol mit Ammoniumsulfid. Mayer fand, dass, wenn man Schwefelwasserstoff in eine siedende, ammoniakalisch-weingeistige Lösung des Trinitropseudocumols einleitet, sich zunächst die Säure $C_9H_{12}N_2SO_5$ bildet, welche entweder eine Nitrocumidinsulfonsäure, $C_6(CH_3)_3NO_2(NH_2)SO_3H$, oder wahrscheinlicher Nitrocumolsulfaminsäure, $C_6H(CH_3)_3NO_2(NH.SO_3H)$, ist, da sie beim Erhitzen mit Wasser auf 180° glatt in Schwefelsäure und γ-Nitropseudocumidin zerfällt, welches man so aus

[1]) Auwers, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2661. [2]) Haller, ibid. 18, 89. [3]) Edler, ibid. 18, 629. [4]) Engler, ibid. 18, 2229.

Trinitropseudocumol am besten gewinnt[1]). Es krystallisirt aus siedendem Wasser oder Weingeist in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche bei 137° schmelzen, und bildet schwer lösliche, gut krystallisirende Salze.

	Schmelzpunkt
γ-Nitroacetcuminid, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3NH(C_2H_3O)$, mattgelbe Nadeln	131°
γ-Dinitroacetcuminid, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3NH(C_2H_3O)$, farblose Nadeln	204°
γ-Dinitropseudocumidin, $C_6(NO_2)_2NH_2$, feine, gelbe Nadeln	78°

γ-Diamidopseudocumol, $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$, erhielt Meyer aus γ-Nitropseudocumidin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Es ist leicht in Benzol löslich und scheidet sich auf Zusatz von Ligroïn in derben Nadeln ab, welche bei 84° schmelzen. Sein Hydrochlorat erzeugt in einer sehr verdünnten Lösung von Natriumnitrit eine tiefgelbe Färbung, in einer mehr concentrirten einen braunen Niederschlag; mit Diazosalzen bildet es Chrysoïdine, woraus, sowie aus seinen anderen Reactionen, sich die Metastellung der Amidogruppen ergiebt.

Mesitylverbindungen.

(530) Mesitylalkohol, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2.OH$, ist aus seinem Essigester erhalten worden und bildet eine dem Benzylalkohol ähnlich riechende, bei 218° bis 221° siedende Flüssigkeit.

Mesitylchlorid, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl$, bildet sich, wenn man Mesitylen bei höherer Temperatur, welche aber nicht 215° übersteigen darf, chlorirt und ist eine Flüssigkeit, welche bei 215° bis 220° siedet[2]).

Mesitylbromid, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Br$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Mesitylen bei 135° bis 140° und krystallisirt in langen Nadeln oder Prismen, welche bei 38° schmelzen. Es siedet bei 230°, und sein Dampf reizt heftig zu Thränen[3]).

Mesitylacetat, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2.O.C_2H_3O$, erhält man durch Erhitzen des Chlorids oder Bromids mit Kaliumacetat und Essigsäure als angenehm riechende Flüssigkeit, welche nach Wispek bei 228° bis 231° und nach Robinet bei 242° siedet.

Brommesitylenalkohol, $C_6H_2Br(CH_3)_2CH_2.OH$. Das Bromid desselben entsteht durch Einwirkung von Brom auf Brommesitylen im Sonnenlicht und ist eine Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation zer-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 966. [2]) Robinet, Compt. rend. 96, 500. [3]) Wispek, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1577.

setzt. Kocht man es mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat und zersetzt das Product mit Kali, so erhält man den Alkohol, welcher aus Petroleumäther in wetzsteinförmigen, zu Sternen vereinigten Nadeln krystallisirt, die bei 66° bis 66·5° schmelzen und von Kaliumpermanganat zu β-Brommesitylensäure oxydirt werden. Bei der Destillation zersetzt er sich unter Bildung von Brommesitylen und β-Brommesitylaldehyd, der sich an der Luft rasch zu der Säure oxydirt. Ausserdem entstehen noch andere Producte. Die Hauptreaction wird durch folgende Gleichung erläutert [1]:

$$2\,C_6H_2Br(CH_3)_2CH_2.OH = C_6H_2Br(CH_3)_3 + C_6H_2Br(CH_3)CHO + H_2O.$$

Dimethylbenzolcarbonsäuren, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$.

(531) Die beigefügten Zahlen geben die Stellung der Seitenketten in der Reihenfolge $CH_3 : CH_3 : CO_2H$ an.

Mesitylensäure (1 : 3 : 5) erhielt Fittig, indem er Mesitylen mit Salpetersäure vom specif. Gewichte 1·4, welche mit zwei Raumtheilen Wasser verdünnt war, 16 bis 20 Stunden kochte, dann das Product stark mit Wasser verdünnte und der Destillation unterwarf, wobei zunächst das gebildete Nitromesitylen und dann die Säure übergeht. Wenn der Rückstand das ursprüngliche Volum wieder erreicht hat, verdünnt man von Neuem mit Wasser und wiederholt diese Operation, so lange sich noch im Kühlrohre Krystalle der Säure verdichten, welche man durch Filtration trennt, sättigt das Filtrat mit Natriumcarbonat, verdunstet auf ein kleines Volum, scheidet die gelöste Säure mit Salzsäure ab, und vereinigt sie mit der grösseren Menge, worauf man, um Nitroverbindungen zu zerstören, einige Zeit mit concentrirter Salzsäure und Zinn kocht. Nach dem Erkalten wäscht man mit Wasser, löst in Natriumcarbonat und setzt Salzsäure zur siedend heissen Lösung, worauf nach dem Erkalten sich die Mesitylensäure blendend weiss abscheidet [2].

Bei dieser Darstellung bildet sich auch Uvitinsäure, $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$, welche nicht mit Wasserdampf flüchtig ist; zur Scheidung derselben kann man auch so verfahren, dass man das abfiltrirte Oxydationsproduct durch Lösen in Natriumcarbonat von unangegriffenem Mesitylen und Nitromesitylen trennt, aus dem Filtrat die Säuren mit Salzsäure wieder abscheidet, sie mit Salzsäure und Zinn behandelt und durch Destillation mit Wasser trennt [3].

Nach Remsen und Broun wendet man zur Oxydation des Mesitylens am besten ein Gemisch von einem Raumtheil Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·35 und zwei Raumtheilen Wasser an [4].

[1] Schramm, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 212. [2] Ann. Chem. Pharm. **141**, 144. [3] Fittig und Furtenbach, ibid. **147**, 295. [4] Amer. chem. Journ. **3**, 216.

Mesitylensäure entsteht natürlich auch durch Oxydation von Mesitylalkohol, wobei zugleich eine ölige Flüssigkeit entsteht, welche mit saurem Natriumsulfit eine krystallisirte Verbindung bildet und demnach wohl Mesitaldehyd, $CH_3(CH_3)_3CHO$, ist[1]).

Wie Geuther und Fröhlich fanden, bilden sich auch geringe Mengen von Mesitylensäure, neben Buttersäure, Diäthylessigsäure und Triäthenylbuttersäure, $C_3H_4(C_2H_3)_3CO_2H$, wenn man ein Gemisch von Natriumäthylat und Natriumacetat mit Kohlenoxid oder Zinkstaub erhitzt[2]).

Mesitylensäure ist in kaltem Wasser äusserst wenig, in siedendem schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, feinen Nadeln. Aus Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, scheidet sie sich in grossen, sehr schön ausgebildeten, monoklinen Krystallen ab, und setzt man zur verdünnten, weingeistigen Lösung so viel siedendes Wasser, dass bleibende Trübung eintritt, so krystallisirt die Säure beim Erkalten in breiten Blättern und Nadeln, welche ganz das Aussehen der Benzoësäure haben. Sie schmilzt nach Fittig bei 166^0 und nach Jacobsen bei 169^0[3]), fängt aber schon unter dem Schmelzpunkt an zu sublimiren. Ihre Salze sind von Fittig und von Fittig und Brückner untersucht worden[4]).

Calciummesitylenat, $(C_9H_9O_2)_2Ca$, ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem und scheidet sich beim Verdampfen in Krystallkrusten aus.

Baryummesitylenat, $(C_9H_9O_2)_2Ba$, ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, krystallisirt aber aus der siedend gesättigten Lösung nicht sofort beim Erkalten, sondern erst nach mehrstündigem Stehen in seideglänzenden Prismen.

Aethylmesitylenat, $C_9H_9O_2 . C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol und ist eine Flüssigkeit, welche eigenthümlich, sehr angenehm, an Rosenöl erinnernd, riecht, bei 241^0 siedet und unter 0^0 krystallinisch erstarrt.

Mesitylenamid, $C_6H_3(CH_3)_2CO . NH_2$. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Mesitylensäure entsteht deren Chlorid, welches noch nicht rein erhalten wurde und das von wässerigem Ammoniak in das Amid verwandelt wird. Dasselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in zarten Nadeln, welche bei 133^0 schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sublimiren (Fittig und Brückner).

(532) Xylylsäure (1 : 3 : 4) wurde zuerst von Kekulé durch Einwirkung von Kohlendioxid und Natrium auf a-Brommetaxylol erhalten[5]). Man erhält sie auch, neben Paraxylylsäure und Xylidinsäure, bei Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure[6]) und sehr leicht, wenn

[1]) Robinet, Compt. rend. 96, 500. [2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 305. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 2054. [4]) Ann. Chem. Pharm. 147, 45. [5]) Ibid. 137, 186. [6]) Schaper, Zeitschr. Chem. 1867, 12; 1868, 545; Fittig und Laubinger, ibid. 151, 269.

man Carbonylchlorid in ein Gemisch von Metaxylol und Aluminiumchlorid leitet und von Zeit zu Zeit auf 100° erwärmt, wobei sich ihr Chlorid bildet, welches man mit Wasser zersetzt und das Product destillirt, wobei zuerst unangegriffenes Metaxylol übergeht und dann zwischen 170° bis 320° eine ölige Flüssigkeit, welche man mit Natronlauge auszieht und aus der Lösung die Xylylsäure mit Salzsäure fällt und aus Weingeist umkrystallisirt [1]). Sie entsteht ferner, wenn man das Kaliumsalz der a-Metaxylolsulfonsäure mit Natriumformiat schmilzt [2]).

Xylylsäure ist in kaltem Wasser fast nicht, in kochendem schwer löslich und krystallisirt aus Weingeist in schön ausgebildeten, durchsichtigen, monoklinen Prismen, welche bei 126° schmelzen. Sie siedet unter dem Druck von 727 mm bei 267° und liefert beim Erhitzen mit Kalk schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur reines Metaxylol.

Calciumxylat, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in harten, durchsichtigen, monoklinen Prismen, die sich, einmal gebildet, in Wasser nur langsam wieder lösen.

Barymxylat, $(C_9H_9O_2)_2Ba$, krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in dicken, harten Blättern.

Xylylchlorid, $C_6H_3(CH_3)_2COCl$, bildet sich beim Schmelzen der Säure mit Phosphorchlorid; es siedet bei 234° bis 236° und erstarrt beim Abkühlen in zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 25·5° schmelzen.

Xylamid, $C_6H_3(CH_3)_2CO.NH_2$, erhält man durch Zusammenreiben des Chlorids mit Ammoniumcarbonat. Es krystallisirt aus heissem Wasser in fächerförmig vereinigten Nadeln und aus Weingeist in zu prismenförmigen Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 181° schmelzen.

Paraxylylsäure (1:2:4) bildet sich, ausser durch Oxydation von Pseudocumol, auch beim Schmelzen von Kaliumorthoxylolsulfonat mit Natriumformiat (Jacobsen). Um sie darzustellen, kocht man Pseudocumol etwa einen Tag mit verdünnter Salpetersäure, destillirt mit Wasserdampf über, neutralisirt das Destillat mit Soda und entfernt das zugleich gebildete Nitropseudocumol durch Destillation. Zum Rückstand setzt man überschüssige Salzsäure und Zinn und erwärmt, worauf man die Säuren in die Calciumsalze verwandelt und dieselben durch Krystallisation trennt.

Paraxylylsäure ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem sehr schwer löslich und krystallisirt beim freiweilligen Verdunsten ihrer weingeistigen Lösung in concentrisch gruppirten Prismen, die bei 166° schmelzen. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie reines Orthoxylol, welches so entdeckt wurde.

Calciumparaxylat, $2(C_9H_9O_2)_2Ca + 7H_2O$, ist in Wasser schwerer löslich als Calciumxylat und krystallisirt in weissen Spiessen,

[1]) Ador u. Meier, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1968. [2]) Jacobsen, ibid. **11**, 18.

welche sich aber in warmem Wasser viel rascher lösen, als das letztere Salz.

Baryumparaxylat, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$, ist schwerer in Wasser löslich als Baryumxylat und krystallisirt in harten, büschel- oder sternförmig vereinigten Nadeln.

Isoxylylsäure (1:4:2) erhielt Jacobsen durch Erhitzen von Bromparaxylol mit Natriumamalgam und Aethylchlorocarbonat. Sie krystallisirt aus Weingeist in grossen, sternförmig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 132° und siedet bei 268°.

Calciumisoxylat, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in ziemlich harten, strahligen Krusten aus.

Baryumisoxylat, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt aus der concentrirten Lösung allmälig in zu einem Kuchen vereinigten, kleinen Nadeln.

Isoxylamid, $C_6H_3(CH_3)_2CO.NH_2$, wurde aus dem Chlorid, das in der Kälte krystallisirt, durch Zusammenreiben mit Ammoniumcarbonat erhalten und krystallisirt aus heissem Wasser in langen, spröden Nadeln, welche bei 186° schmelzen [1]).

v-Xylylsäure (1:3:2) bildet sich, wenn man das Kaliumsalz der v-Metaxylolsulfonsäure mit Natriumformiat schmilzt. Sie ist in Wasser leichter löslich als Xylylsäure und Mesitylensäure, welche die Methyle ebenfalls in der Metastellung haben und krystallisirt in kurzen Nadeln, welche bei 97° bis 99° schmelzen [2]).

Hemellithylsäure (1:2:3) erhält man durch Oxydation von Hemellithol mit verdünnter Salpetersäure. Sie ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen, glasglänzenden, spröden Prismen, die bei 144° schmelzen und selbst in heissem Wasser nur wenig löslich sind.

Calciumhemellithat, $(C_9H_9O_2)_2Ca + H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig vereinigten Prismen und liefert, mit Kalk destillirt, reines Orthoxylol.

Substitutionsproducte der Dimethylbenzolcarboxylsäure.

(533) β-Chlormesitylensäure, $C_6H_2Cl(CH_3)_2CO_2H$, entsteht durch Oxydation des Chlormesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Sie ist schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt daraus in monoklinen Prismen, welche sich, ohne zu schmelzen, bei 220° bräunen [3]).

1) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 2110. 2) Jacobsen, ibid. **11**, 21. 3) Fittig und Hoogewerff, Ann. Chem. Pharm. **150**, 325.

α-Brommesitylensäure, $C_6H_2Br(CH_3)_2CO_2H$, ist das Hauptproduct von Brom auf Mesitylensäure in der Kälte; man hat sie auch aus der *α*-Amidomesitylensäure durch die Diazoreaction erhalten. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen, feinen Nadeln und aus Weingeist beim Verdunsten in grossen, rhombischen Prismen, welche bei 146° bis 147° schmelzen, beim langsamen Erkalten erstarrt sie bei 131° und schmilzt dann von Neuem, erwärmt schon bei 137° bis 138°. Sie verhält sich in dieser Beziehung wie die *β*-Nitromesitylensäure, indem die wieder schmelzende Modification die labile, die höher schmelzende die stabile ist [1]).

β-Brommesitylensäure bildet sich in kleiner Menge neben der *α*-Säure und wird auch durch Oxydation von Brommesitylen mit Chromsäurelösung oder verdünnter Salpetersäure erhalten [2]). Man hat sie ferner aus der *β*-Amidomesitylensäure dargestellt (Schmitz). Aus heissem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, scheidet sie sich in compacten Krystallen aus und aus Weingeist in gut ausgebildeten, monoklinen Prismen, welche fast genau die Form der *β*-Nitromesitylensäure haben und bei 214° bis 215° schmelzen.

α-Nitromesitylensäure, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2CO_2H$, entsteht als Hauptproduct, neben der *β*-Verbindung, wenn man Mesitylensäure in rauchende Salpetersäure einträgt, wobei sich das Gemisch der zwei Säuren bald abscheidet. Man verwandelt sie in die Baryumsalze, von denen das der *β*-Säure aus der heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge erhält man das Salz der *α*-Säure, welches man durch Umkrystallisiren reinigt und durch Salzsäure zersetzt.

α-Nitromesitylensäure krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, in langen, feinen Nadeln, und aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in grösseren, mehrfach durchwachsenen Zwillingen ab, welche bei 210° bis 212° schmelzen (Schmitz).

β-Nitromesitylensäure entsteht auch, neben Nitromesitylen, bei der Darstellung von Mesitylensäure (Fittig und Brückner), sowie durch Oxydation von Nitromesitylen mit Chromsäure [3]). Sie ist in kaltem Wasser fast nicht und in heissem sehr schwer löslich; aus heissem Weingeist krystallisirt sie in gut ausgebildeten, monoklinen Prismen, welche nach Schmitz bei 195° anfangen zu erweichen, aber erst bei 220·5° vollständig geschmolzen sind. Beim langsamen Erkalten erstarrt die Säure erst wieder bei 161° bis 162° und schmilzt dann beim Erwärmen vollständig bei 167° bis 168°; erwärmt man nun weiter und lässt ein Kryställchen der Säure hineinfallen, so erstarrt die Flüssigkeit sofort und wird erst wieder bei 220·5° vollständig flüssig. Sie existirt demnach in

1) Schmitz, Ann. Chem. Pharm. 193, 160. 2) Fittig u. Storer, ibid. 147, 8. 3) Emersen, Amer. chem. Journ. 8, 268.

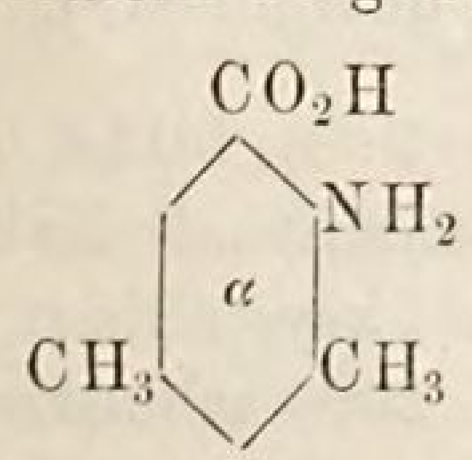
zwei Modificationen, die bei höherer Temperatur allmälig in einander übergehen. Jacobsen fand, dass die aus heissem Wasser oder Weingeist krystallisirte Säure bei 179° schmilzt, wie auch die, welche man beim Verdunsten ihrer Lösung in absolutem Alkohol erhält, während sie sich aus heissem absolutem Alkohol in Krystallen abscheidet, welche erst bei 223° schmelzen und durch heisses Wasser wieder in die niedriger schmelzende Modification übergeführt werden [1]).

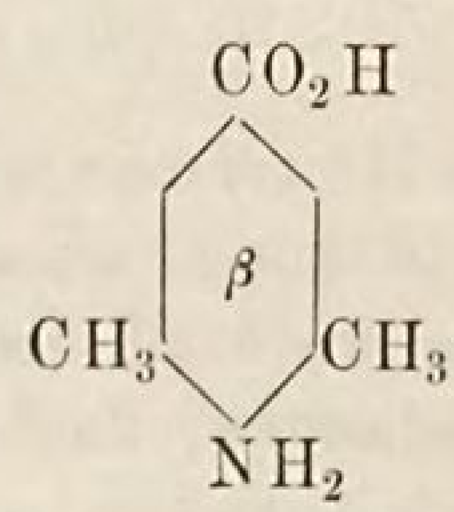
Nitroxylylsäure, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2CO_2H$, erhielt Schaper durch Oxydation von Monobrompseudocumol mit Chromsäurelösung. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 195° schmelzen, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser und leicht in Weingeist löslich sind [2]).

(534) α-Amidomesitylensäure, $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2CO_2H$, erhält man durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in langen Nadeln, welche bei 190° schmelzen. Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in Kohlendioxid und a-Metaxylidin.

β-Amidomesitylensäure ist in Wasser wenig löslich und krystallisirt aus heissem Alkohol in bei 235° schmelzenden Nadeln. Mit Kalk erhitzt liefert sie v-Metaxylidin.

Die Constitution der Amidomesitylensäuren wird demnach durch folgende Formeln ausgedrückt:





Hierdurch ist auch die Constitution der Nitromesitylensäure und Brommesitylensäuren festgestellt, und es ergiebt sich daraus, dass bei der Oxydation eines substituirten Mesitylens dasjenige Methyl, welches zum Substituenten in der Parastellung steht, in Carboxyl übergeht, während, wenn man in der Mesitylensäure ein Wasserstoffatom durch Brom oder Nitroxyl ersetzt, letztere mit Vorliebe in die Orthostellung zum Carboxyl treten.

Sulfomesitylensäure, $C_6H_2(SO_3H)(CH_3)_2CO_2H$, entsteht bei Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Mesitylensäure in zwei Modificationen, welche man mit Hülfe ihrer Calciumsalze trennen kann [3]).

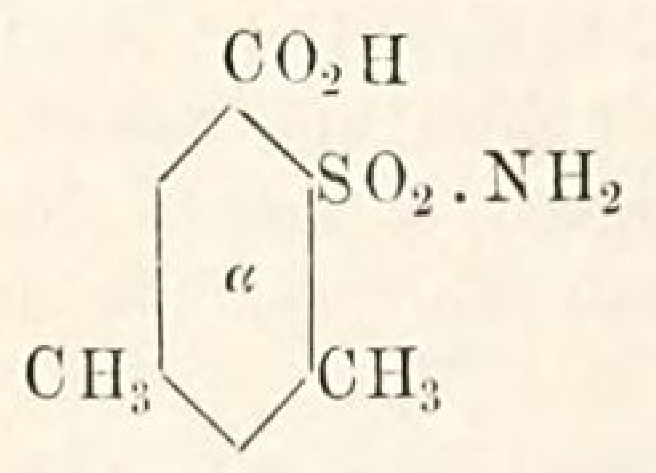
α-Sulfaminmesitylensäure, $C_6H_2(SO_2 . NH_2)(CH_3)_2CO_2H$, erhält man, neben einer geringen Menge der β-Säure, durch Oxydation von Mesitylensulfamid mit Chromsäurelösung. Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in kurzen, derben, glasglänzenden Prismen,

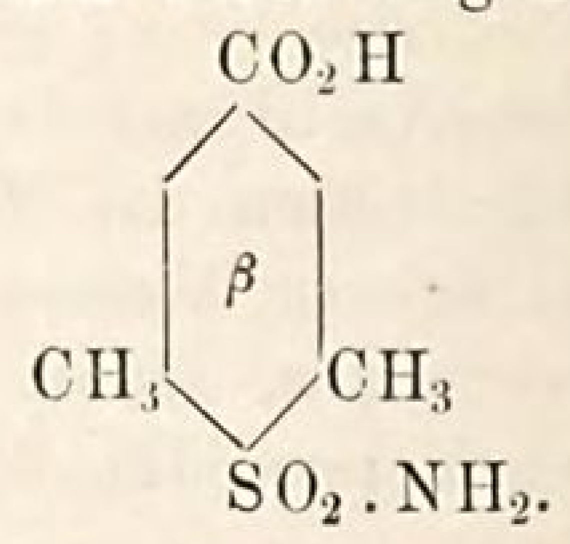
[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 2052. [2]) Zeitschr. Chem. 1867, 13. [3]) Remsen und Broun, Amer. chem. Journ. 3, 218.

die bei 263⁰ schmelzen und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200⁰ in Mesitylensäure übergehen, welche auch, neben α-Metaxylolsulfamid entsteht, wenn man die Sulfaminsäure mit Natron schmilzt.

β-Sulfaminmesitylensäure bildet sich, neben etwa der gleichen Menge der α-Säure, bei der Oxydation des Mesitylensulfamids mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln, welche leicht in Weingeist löslich sind und bei 276⁰ unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure liefert sie Mesitylensäure, und beim Schmelzen mit Aetznatron wird sie in β-Oxymesitylensäure verwandelt (Jacobsen).

Die Constitution dieser zwei Säuren wird durch folgende Formeln dargestellt:





Sulfaminxylylsäure, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2.NH_2)CO_2H$ (1 : 3 : 4 : 6), entsteht durch Oxydation von Pseudocumolsulfonamid. Sie ist fast nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in schönen, langen, feinen Nadeln, welche bei 268⁰ schmelzen und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 210⁰ in Xylylsäure übergehen [1]).

α-Sulfaminhemellithylsäure (1 : 2 : 5 : 3) bildet sich, neben der β-Verbindung, wenn man Hemellitholsulfonamid mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung oxydirt, und krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln, welche bei 238⁰ schmelzen. Erhitzt man sie mit Salzsäure auf 150⁰, so entsteht Hemellithylsäure.

β-Sulfaminhemellithylsäure (1:3:5:2) ist leichter löslich als die α-Säure und krystallisirt in sternförmig gruppirten, mikroskopischen Nadeln, welche bei 174⁰ schmelzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht keine isomere Hemellithylsäure, sondern sie zerfällt in Kohlendioxid und Metaxylol [2]).

Dimethyloxybenzolcarbonsäuren, $C_6H_2(OH)(CH_3)_2CO_2H$.

(535) Die Zahlen bedeuten die Stellung der Seitenketten in der Reihenfolge $CH_3 : CH_3 : CO_2H : OH$.

α-Oxymesitylensäure (1 : 3 : 5 : 6) bildet sich beim Schmelzen von Mesitylensulfonsäure mit Kali [3]), wobei zunächst Mesitol (§. 526) entsteht,

[1]) Jacobsen u. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 190. [2]) Jacobsen, ibid. **19**, 2519. [3]) Fittig u. Hoogewerff, Ann. Chem. Pharm. **150**, 329.

welches dann Oxydation erleidet[1]). Erhitzt man schnell zu der Temperatur, bei welcher das Kaliumsalz des Mesitols an die Oberfläche der Schmelze tritt, so ist dieses fast das einzige Product; wird aber anhaltend erhitzt und die Abscheidung der Kaliumverbindung durch Einhaltung einer niedrigeren Temperatur und stetes Umrühren vermieden, so wird das Mesitol in dem Maasse, wie es sich bildet, zu Oxymesitylensäure oxydirt[2]). Dieselbe entsteht auch, wenn man α-Amidomesitylensäure in verdünnter Schwefelsäure löst, nach und nach Kaliumnitrit zusetzt und dann mit Wasserdampf destillirt[3]). Am besten jedoch erhält man sie durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf a-Metaxylenol, welches, um die Erstarrung der Masse zu verhindern, mit einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff verdünnt wird[4]).

Sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, flachen Nadeln, welche bei 179° schmelzen, leicht sublimiren und mit Wasserdampf flüchtig sind. Sie entspricht der Salicylsäure, und ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. Erhitzt man sie mit concentrirter Salzsäure auf 200° oder schmilzt sie rasch mit Aetzkali bei hoher Temperatur, so zerfällt sie in Kohlendioxid und a-Metaxylenol.

β-Oxymesitylensäure (1:3:5:2) entsteht leicht, wenn man β-Sulfaminmesitylensäure mit Kali schmilzt[5]). Sie bildet sich auch durch Einwirkung salpetriger Säure auf β-Amidomesitylensäure und in kleiner Menge, neben der α-Säure, beim Schmelzen von Mesitol mit Aetzkali (Jacobsen). Aus heissem Wasser, in welchem sie wenig löslich ist, krystallisirt sie in langen, haarfeinen, biegsamen Nadeln und aus Weingeist in kürzeren, compacten Nadeln, welche bei 223° schmelzen und beim vorsichtigen stärkeren Erhitzen sublimiren. Sie ist nicht mit Wasserdampf flüchtig und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; setzt man aber dasselbe zu der Lösung des Ammoniumsalzes, so entsteht ein brauner, in heissem Wasser und überschüssigem Eisenchlorid löslicher Niederschlag. Erhitzt man sie mit concentrirter Salzsäure auf 200°, so zerfällt sie in v-Metaxylenol und Kohlendioxid.

Oxyparaxylylsäure (1:2:4:5) bildet sich beim anhaltenden Schmelzen von Pseudocumenol mit Aetzkali. Sie ist in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem nur wenig löslich und krystallisirt daraus oder aus sehr verdünntem Weingeist in federförmig gruppirten Nadeln und aus stärkerem Weingeist in sehr kleinen Prismen, welche bei 199° schmelzen, aber schon unterhalb dieser Temperatur sublimiren. Mit Wasserdampf verflüchtigt sie sich langsam, und ihre Lösung wird von Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Durch Salzsäure wird sie bei 220° bis 225° in Kohlendioxid und a-Orthoxylenol gespalten[6]).

[1]) Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 195, 274. [2]) Jacobsen, ibid. 206, 200. [3]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 2055. [4]) Jacobsen, ibid. 14, 44. [5]) Jacobsen, ibid. 12, 606. [6]) Reuter, ibid. 11, 30; Jacobsen, ibid. 12, 434.

Xyletinsäure ist durch Einwirkung von Kohlendioxid und Natrium auf rohes Xylenol erhalten worden. Sie bildet bei 155° schmelzende Krystalle und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung [1]).

Dimethyldioxybenzolcarbonsäuren, $C_6H(OH)_2(CH_3)_2CO_2H$.

(536) Von diesen ist bis jetzt nur eine bekannt.

Metaxylorcincarbonsäure (1:3:4:6:5) entsteht, wenn man Metaxylorcin (§. 408) mit einer Lösung von Natriumbicarbonat auf 130° erhitzt. Sie ist schwer in Wasser löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schönen Prismen, welche bei 196° unter Entwickelung von Kohlendioxid schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine tiefblaue Färbung [2]), weshalb sie wohl die Hydroxyle zum Carboxyl in der Orthostellung enthält, was auch durch ihr leichtes Zerfallen beim Erhitzen wahrscheinlich erscheint.

Mesitenverbindungen.

(537) Mesitenalkohol oder Mesitylenglycol, $C_6H_3(CH_3)(CH_2.OH)_2$, bildet sich beim längeren Kochen seines Chlorids mit Wasser und Bleicarbonat. Es ist eine zähe, bitter schmeckende Flüssigkeit, welche unter theilweiser Zersetzung bei 280° kocht, leicht in Alkohol und in etwa 20 Theilen Wasser löslich ist [3]).

Mesitenchlorid, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Cl)_2$, entsteht, neben Mesitylchlorid, wenn man Mesitylen bei höherer Temperatur chlorirt. Es krystallisirt in Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 41·5° und siedet bei 260° bis 265°.

Mesitenbromid, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Br)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Mesitylendampf, sowie von Bromwasserstoff auf das Glycol und krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 66·3° schmelzen [4]) und sehr scharf riechen.

Mesitenacetat, $C_6H_3(CH_3)(CH_2.O.C_2H_3O)_2$, erhält man durch Kochen des Chlorids mit Essigsäure und Silberacet, als farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, welche unangenehm brennend schmeckt und unter dem Drucke von 120 mm bei 244° siedet.

1) Wroblewsky, Zeitschr. Chem. 1868, 233. 2) Kostanecki, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2323. 3) Robinet und Colson, Compt. rend. 96, 1863. 4) Robinet, ibid. 96, 500.

Pseudocumylenverbindungen.

(538) Pseudocumylenalkohol, $C_6H_3(CH_3)(CH_2.OH)_2$ (1:2:4). Wenn man Pseudocumol im Sonnenlichte mit Brom behandelt, so entsteht zunächst Pseudocumylbromid, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Br$, eine Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation vollständig zersetzt und bei weiterer Einwirkung von Brom in Pseudocumylenbromid, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Br)_2$, übergeht[1]), welches man auch erhält, wenn man mit Brom auf Pseudocumol bei 140⁰ einwirkt[2]). Dasselbe krystallisirt aus Aether oder Ligroïn in flachen, glänzenden Nadeln, welche bei 97·5⁰ schmelzen. Durch Kochen mit Sodalösung geht es in den Alkohol über, welcher leicht in Wasser, schwer in Aether löslich ist, bei 77·5⁰ schmilzt und von Chromsäure zu β-Xylidinsäure oxydirt wird (Hjelt und Gadd).

Methylbenzoldicarbonsäuren, $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$.

(539) Uvitinsäure (1:3:5) wurde zuerst von Finkh durch Kochen von Pyrotraubensäure oder Pyruvinsäure, $CH_3.CO.CO_2H$, mit Barytwasser erhalten[3]). Fittig und Furtenbach fanden dann unter den Oxydationsproducten des Mesitylens die Mesidinsäure, welche nach ihnen höchst wahrscheinlich mit der Uvitinsäure identisch ist[4]), was Baeyer bestätigte[5]). Die Bildung der Uvitinsäure aus Pyrotraubensäure ist keine einfache Reaction; Finkh erhielt nebenbei Oxalsäure und die syrupförmige Uvitonsäure; nach Böttinger ist letztere eine sehr schlecht charakterisirte Verbindung und wahrscheinlich kein reiner Körper; er fand, dass ausserdem noch Essigsäure, Pyroweinsäure und Uvinsäure, $C_7H_8O_3$, entstehen[6]). Da Aceton so leicht unter Austritt von Wasser in Mesitylen verwandelt wird, sollte man erwarten, dass die Pyrotraubensäure in ähnlicher Weise in Trimesinsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, übergehen würde, von welcher sich aber keine Spur bildet[7]). Wie Harrow später fand, ist die Uvinsäure identisch mit der Pyrotritarsäure, welche bei der trockenen Destillation von Weinsäure entsteht (Bd. III, §. 653) und die er synthetisch erhielt, indem er Natriumacetessigester durch Einwirkung von Jod in Diacetsuccinsäureester überführte, welcher beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in den Ester der Uvinsäure überging:

$$\begin{array}{l} CH_3{-}CO{-}CH{-}CO_2{-}C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3{-}CO\,.\,CH{-}CO_2{-}C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3{-}CO{-}CH{-}CO_2\,.\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2{=}C{=}CH \end{array} + CO_2 + C_2H_6O.$$

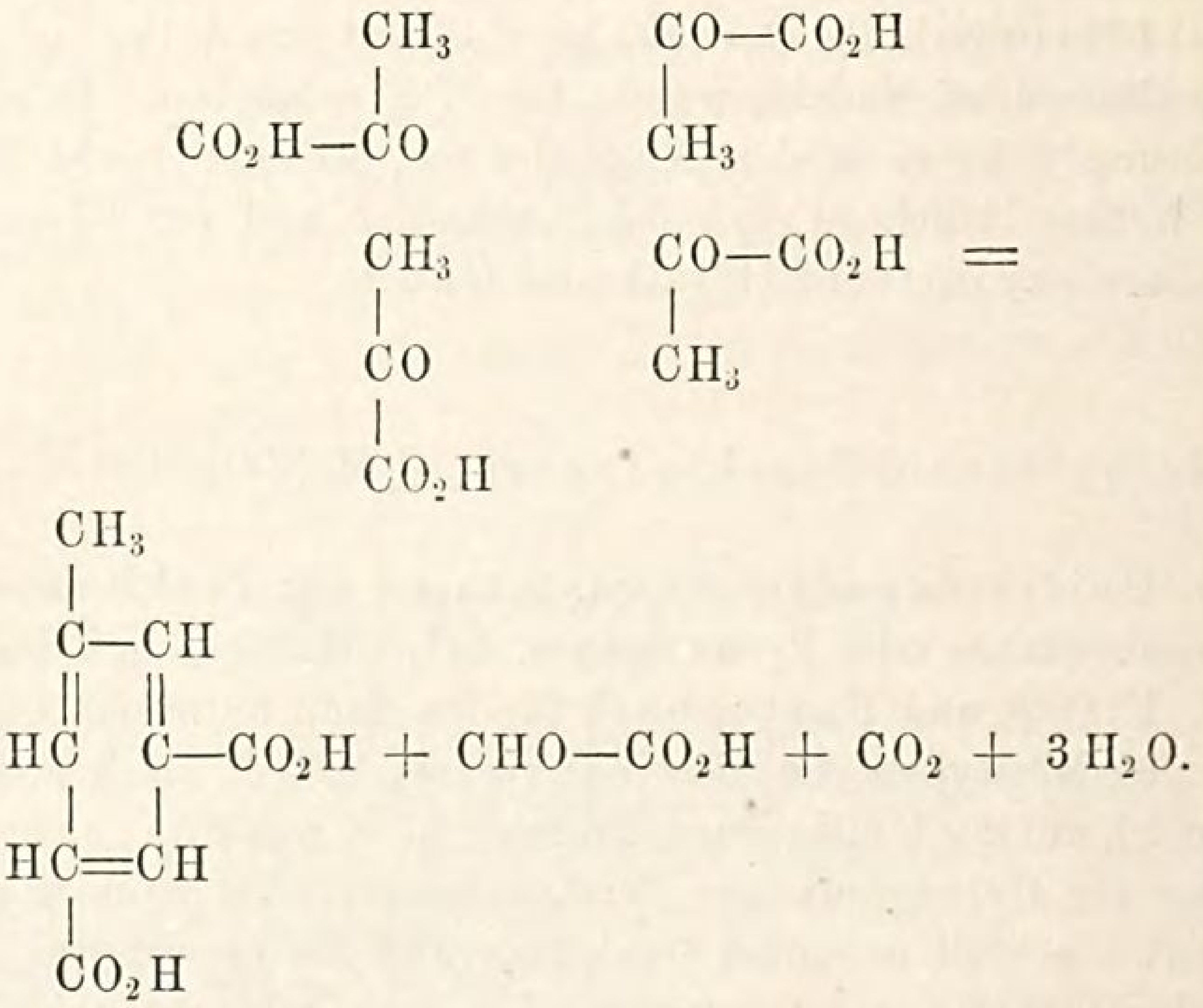
[1]) Schramm, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 217. [2]) Hjelt und Gadd, ibid. **19**, 867. [3]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 182. [4]) Zeitschr. Chem. [2] **4**, 1; Ann. Chem. Pharm. **147**, 292. [5]) Zeitschr. Chem. [2] **4**, 119. [6]) Ann. Chem. Pharm. **172**, 239; **188**, 293. [7]) Fittig u. Böttinger, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 956.

Die Bildung der Uvinsäure aus Pyrotraubensäure wird dann durch folgende Gleichung erklärt[1]):

$$\begin{matrix} CH_3{-}CO{-}CO_2H & CO{-}CO_2H \\ & | \\ CH_3{-}CO{-}CO_2H & CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3{-}CO{-}CH{-}CO_2H \\ | \\ CH_2{=}C{=}CH \end{matrix} + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Wie Böttinger fand, geht die Uvinsäure beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure über, was leicht verständlich ist.

An der Bildung der Uvitinsäure betheiligen sich jedenfalls vier Molecüle Pyrotraubensäure:



Die zugleich gebildete Glyoxylsäure wird durch den Baryt in Oxalsäure und Glycolsäure gespalten. Letztere ist zwar im Reactionsproduct bis jetzt nicht nachgewiesen, aber ohne Zweifel in der sogenannten Uvitonsäure enthalten.

Die Darstellung der Uvitinsäure aus Mesitylen ist schon bei Mesitylensäure beschrieben worden (§. 531). Sie ist in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in zu Büscheln vereinigten, feinen Nadeln, und aus Weingeist scheidet sie sich in undeutlichen Krystallgruppen ab; versetzt man die heisse, alkoholische Lösung mit Wasser, so fällt die Säure als krystallinisches Pulver aus. Sie schmilzt bei 286^0 bis 287^0 und sublimirt bei höherer Temperatur, ohne sich zu schwärzen; erhitzt man das Calciumsalz, mit der Hälfte gelöschten Kalks gemischt, auf den Schmelzpunkt des Bleies, so entsteht Metatoluylsäure[2]). Ihre löslichen Salze krystallisiren meistens gut.

α-Nitrouvitinsäure, $C_6H_2(NO_2)CH_3(CO_2H)_2$, entsteht, neben einer kleineren Menge der β-Säure, beim Nitriren von Uvitinsäure und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 201, 163. [2]) Böttinger und Ramsay, ibid. 168, 255.

krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 226⁰ bis 227⁰ schmelzen und in heissem Wasser schwer löslich sind.

β-Nitrouvitinsäure ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in spitzen Rhomboëdern.

α-Amidouvitinsäure, $C_6H_2(NH_2)CH_3(CO_2H)_2$, krystallisirt aus Weingeist in langen, gelben Nadeln; ihre alkoholische Lösung fluorescirt blau.

β-Amidouvitinsäure bildet lange, hellgelbe Nadeln [1]).

Sulfouvitinsäure, $C_6H_2(SO_3H)CH_3(CO_2H)_2$ (2:1:3:5), entsteht beim wiederholten Abdampfen von Sulfaminuvitinsäure mit Salzsäure und krystallisirt aus schwefelsäurehaltigem Wasser in kleinen, derben Spiessen (Jacobsen).

Sulfaminuvitinsäure, $C_6H_2(SO_2.NH_2)CH_3(CO_2H)$, bildet sich bei der Oxydation von Mesitylensulfamid oder der beiden Sulfaminmesitylensäuren mit Kaliumpermanganat [2]). Aus ihren Salzen wird sie durch Säuren als Anhydrid abgeschieden, wie die Orthosulfaminbenzoësäure (§. 347). Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Prismen, welche bei 270^0 bis 272^0 schmelzen [2]).

(540) a-Xylidinsäure (2:1:4) entsteht durch Oxydation des Pseudocumols, und daher auch durch die der Xylylsäure und Paraxylylsäure, mit verdünnter Salpetersäure. Aus ihren Salzen wird sie durch Säuren als amorphe, voluminöse Masse abgeschieden, welche kaum in kaltem, sehr schwer in kochendem Wasser löslich ist und sich daraus in kaum krystallinischen Flocken abscheidet, während man beim Verdunsten der alkoholischen Lösung körnig-krystallinische Warzen erhält. Sie schmilzt bei 291^0 und sublimirt in einem langsamen Strome von Kohlendioxid in kleinen, harten Nadeln. Ihre Salze krystallisiren schlecht [3]).

Sulfaminxylidinsäure, $C_6H_2(CH_3)(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation der Sulfaminxylylsäure mit Kaliumpermanganat. Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche unter Zersetzung bei 295^0 bis 300^0 schmelzen [4]).

β-Xylidinsäure (1:2:4) ist von Jacobsen durch Oxydation der Isoxylylsäure erhalten worden und krystallisirt aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln, welche zwischen 320^0 und 330^0 schmelzen und in kleinen, glasglänzenden Krystallen sublimiren [5]).

Wahrscheinlich identisch damit ist die Isoxylidinsäure, welche Senhofer durch Schmelzen von γ-Toluoldisulfonsäure mit Natriumformiat erhielt [6]), und die Methylisophtalsäure, die durch Oxy-

[1]) Böttinger, Ann. Chem. Pharm. **189**, 171. [2]) Hall und Remsen, Amer. chem. Journ. **2**, 136; Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. **206**, 180. [3]) Fittig und Laubinger, ibid. **151**, 269. [4]) Jacobsen und Mayer, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 190. [5]) Ibid. **14**, 2112. [6]) Ann. Chem. Pharm. **164**, 134.

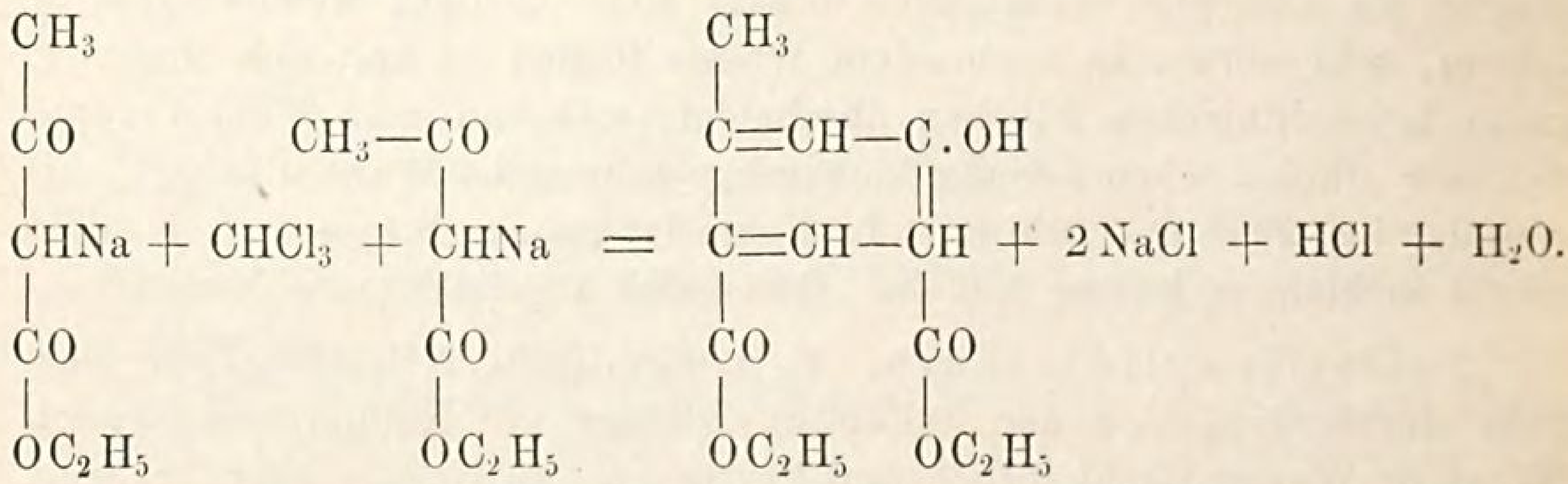
dation von Paraxylylmethylketon, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_3$, und Methylpropylacetylbenzol, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.CO.CH_3$, erhalten wurde [1]).

Methyloxybenzoldicarbonsäuren, $C_6H_2(OH)(CH_3)(CO_2H)_2$.

(541) Diorthooxyuvitinsäure ($CH_3:CO_2H:CO_2H:OH$) = (1:3:5:4) entsteht beim Schmelzen von Mesitol oder α-Oxymesitylensäure mit Kali und krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche zwischen 225° bis 235° erweichen und unter Zersetzung schmelzen. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid schön kirschroth gefärbt; erhitzt man sie mit Salzsäure auf 200°, so entseht Parakresol [2]).

Paraorthoxyuvitinsäure (1:3:5:2) erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Amidouvitinsäure [3]) und durch Schmelzen von Sulfaminuvitinsäure mit Kali [4]). Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche gegen 280° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser schwer löslich sind und mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung geben. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Orthokresol.

Metaoxyuvitinsäure (1:4:6:3). Der Aethylester derselben entsteht durch Einwirkung von Chloroform, Chloral oder Aethyltrichloracetat auf Natriumacetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat [5]). Um sie darzustellen, löst man einen Theil Natrium in zehn Theilen Essigäther und setzt allmälig Chloroform hinzu:



Das Product wird mit Natronlauge gekocht und die Säure mit Salzsäure abgeschieden. Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in dünnen Nadeln, die bei 290° unter Zersetzung erweichen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine röthlichviolette Färbung und mit Kalk erhitzt zerfällt sie in Kohlendioxid und Metakresol.

Homooxyisophtalsäure (1:2:4:6) entsteht, wenn man β-Sulfoxylidinsäure mit Salzsäure auf 220° erhitzt; sie krystallisirt aus heissem

[1]) Claus, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1858; **19**, 233. [2]) Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. **195**, 285; **206**, 193. [3]) Böttinger, ibid. **189**, 147. [4]) Jacobsen, ibid. **206**, 187; Remsen u. Hall, Amer. chem. Journ. **2**, 137. [5]) Oppenheim u. Pfaff, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 929; **8**, 884; Oppenheim und Precht, ibid. **9**, 321.

Wasser in Nadeln, welche etwas oberhalb 270° unter Zersetzung schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung (Jacobsen).

Oxyxylidinsäure (1:3:6:4) erhält man durch Schmelzen von Sulfaminxylidinsäure mit Kali. Sie ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in mikroskopischen Prismen, welche bei 285° bis 290° schmelzen, wobei sie in Kohlendioxid und Parakresol zerfallen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv dunkelrothe Färbung (Jacobsen).

Mesitenylverbindungen.

(542) Mesitenylalkohol oder Mesitylenglycerin, $C_6H_3(CH_2.OH)_3$, erhält man durch Kochen seines Bromids mit Bleicarbonat und Wasser. Es ist eine dicke, leicht in Wasser lösliche Flüssigkeit, welche bitter schmeckt.

Mesitenylchlorid, $C_6H_3(CH_2Cl)_3$, bildet sich beim Erhitzen des Glycerins mit Salzsäure, sowie durch Einwirkung von Chlor auf dampfförmiges Mesitylen. Es siedet unter Zersetzung bei 277° bis 284°, destillirt aber unter vermindertem Druck unverändert.

Mesitenylbromid, $C_6H_3(CH_2Br)_3$, entsteht durch Zusatz der berechneten Menge Brom zu siedendem Mesitylen und krystallisirt aus Weingeist in langen, mikroskopischen Nadeln, welche bei 94·5° schmelzen [1]).

Benzoltricarbonsäuren, $C_6H_3(CO_2H)_3$.

(543) Trimesinsäure (1:3:5) wurde zuerst von Fittig in kleiner Menge, neben viel Essigsäure, erhalten, als er Mesitylen mit einer Lösung Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure kochte. Eine bessere Ausbeute erhält man durch Oxydation von Mesitylensäure, wobei man das Kochen unterbrechen muss, sobald letztere auf der Oberfläche der Flüssigkeit verschwunden ist [2]). Sie entsteht in derselben Weise aus Uvitinsäure [3]), sowie aus s-Triäthylbenzol [4]) und bildet sich auch, wenn man Hydromellithsäure mit Schwefelsäure erhitzt [5]):

$$C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\,SO_4H_2 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 3\,CO_2 + 6\,H_2O + 3\,SO_2.$$

[1]) Colson, Compt. rend. **96**, 71; **97**, 177. [2]) Ann. Chem. Pharm. **141**, 142. [3]) Fittig u. Furtenbach, ibid. **147**, 301; Baeyer, Zeitschr. Chem. 1868, 119. [4]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1435; Friedel und Balsohn, Bull. Soc. chim. **34**, 636. [5]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7**, 40 und 48.

Ferner erhält man sie durch Erhitzen von Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$, mit Glycerin [1]) und in kleiner Menge, wenn man Natriummetabromsulfobenzoat mit Natriumformiat schmilzt [2]).

Setzt man Propargylsäure, $CH\equiv C.CO_2H$, dem Sonnenlichte aus, so verwandelt sie sich allmälig in Trimesinsäure [3]). Diese Polymerisation entspricht ganz der Bildung von Benzol aus Acetylen, sowie der des s-Tribombenzols aus Bromacetylen, das unter dem Einflusse des Lichtes sich ebenfalls polymerisirt [4]).

Trimesinsäure ist in kaltem Wasser nicht unbeträchtlich, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt in ziemlich dicken, durchsichtigen, harten Prismen, welche erst oberhalb 300° schmelzen, aber schon bei niedriger Temperatur sublimiren.

Normales Natriumtrimesitat, $C_9H_3O_6Na_3$, bildet eine undeutlich krystallinische Masse, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber fast nicht löslich ist.

Saures Natriumtrimesitat, $C_9H_5O_6Na$, ist ein sehr charakteristisches Salz, welches aus heissem Wasser in prachtvollen, glänzenden Blättchen krystallisirt, die in kaltem Wasser schwerer als die freie Säure löslich sind.

Normales Baryumtrimesitat, $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Baryumchlorid zu der ammoniakalischen Lösung der Säure als aus glänzenden Nadeln bestehender Krystallbrei aus. In kaltem Wasser ist es kaum, in siedendem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus nach längerem Stehen in der Kälte in einzelnen, prächtig glänzenden Nadeln.

Saures Baryumtrimesitat, $(C_9H_5O_6)_2Ba + 4H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Baryumchlorid zu einer heissen, wässerigen Lösung der Säure in haarfeinen, glänzenden Nadeln ab.

Methyltrimesitat, $C_9H_3O_6(CH_3)_3$, entsteht leicht durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz und bildet kleine, seideglänzende, bei 143° schmelzende Nadeln.

Aethyltrimesitat, $C_9H_3O_6(C_2H_5)_3$, krystallisirt aus Weingeist in langen, seideglänzenden Nadeln, welche nach Fittig und Furtenbach bei 129° und nach Piutti bei 133° schmelzen. Letzterer erhielt es synthetisch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Aethylformiat und Aethylacetat, während, als er das erstere durch den Methylester oder das letztere durch Methylacetat ersetzte, er ein Gemisch von Aethyl- und Methyltrimesitat erhielt [5]), woraus hervorzugehen scheint, dass bei der Synthese des Aethylesters sich zugleich die Ester der Formylessigsäure, $CHO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, und der Pyrotraubensäure.

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 166, 340. [2]) Böttinger, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1781. [3]) Baeyer, ibid. 19, 2185. [4]) Ssabanejew, ibid. 18, Ref. 374. [5]) Ibid. 20, 537.

$CH_3 . CO . CO_2C_2H_5$, bilden, von denen sich drei Molecüle unter Abgabe von Wasser zu Aethyltrimesitat condensiren.

Sulfamintrimesinsäure, $C_6H_2(SO_2 . NH_2)(CO_2H)_3$, entsteht durch weitere Oxydation der Sulfaminuvitinsäure und bildet ein saures Kaliumsalz, $C_9H_6NSO_8K + H_2O$, das aus heissem Wasser sich als langfaserige, krystallinische Masse ausscheidet und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 210° bis 220° in saures Kaliumtrimesitat übergeht (Jacobsen).

(544) Trimellithsäure (1:2:4) wurde zuerst von Baeyer, neben Isophtalsäure und Pyromellithsäureanhydrid, durch Erhitzen von Hydropyromellithsäure, $C_6H_6(CO_2H)_4$, mit Schwefelsäure erhalten [1]. Sie entsteht auch durch Oxydation der α-Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat [2] und beim Schmelzen des Kaliumsalzes der α-Sulfophtalsäure mit Natriumformiat [3]. Ferner bildet sie sich, wenn man Amidoterephtalsäure in das Diazochlorid verwandelt und dasselbe in eine siedende Lösung von Kupferkaliumcyanid einträgt, wobei Cyanterephtalsäure entsteht, welche beim Kochen mit Kalilauge in Trimellithsäure übergeht [4]. Am besten erhält man sie durch Oxydation von Colophonium, welches etwa 6 Proc. liefert. Zu diesem Zwecke kocht man 100 g des Harzes mit zwei Liter eines Gemisches von einem Raumtheil käuflicher, concentrirter Salpetersäure und zwei Theilen Wasser in einer grossen Retorte, bis nach sechs bis acht Stunden das Schäumen aufgehört hat, worauf man wieder Harz zusetzt, und in dieser Weise fortfahrend, abwechselnd concentrirte Salpetersäure und Colophonium einträgt, bis man etwa 1 kg des letzteren verarbeitet hat, was zwei Wochen in Anspruch nimmt. Man destillirt nun so viel Salpetersäure ab, bis der Rückstand anfängt aufzuschäumen und giesst ihn in zehn Raumtheile kaltes Wasser, filtrirt nach 24 Stunden und dampft das Filtrat zum dünnen Syrup ein, aus welchem sich nach einigen Tagen ein Gemisch von Isophtalsäure und Trimellithsäure ausscheidet, welches man, nachdem man die Mutterlauge mit Bunsen's Filterpumpe abgesaugt hat, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennt [5].

Trimellithsäure ist in Wasser ziemlich löslich und scheidet sich daraus in warzigen Krusten aus, welche bei 216° schmelzen und dabei in Wasser und das Anhydrid zerfallen, welches nach dem Erkalten zu einer krystallinischen, bei 157° bis 158° schmelzenden Masse erstarrt und folgende Constitution hat:

$$C_6H_3\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\!\!>O \quad \text{und} \; —CO.OH$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 40. [2]) Krinos, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1494. [3]) Rée, Inauguraldiss., Bern 1886; Ann. Chem. Pharm. 233, 230. [4]) Ahrens, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1634. [5]) Schreder, Ann. Chem. Pharm. 172, 93.

Baryumtrimellithat, $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + 4H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche Krystallwarzen.

Hemimellithsäure (1:2:3) entsteht, neben Phtalsäureanhydrid, beim Erhitzen von Hydromellophansäure, $C_6H_6(CO_2H)_4$, mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt in Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und durch Salzsäure daraus gefällt werden. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung von Phtalsäureanhydrid und Benzoësäure.

Baryumhemimellithat, $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + 5H_2O$, krystallisirt in kurzen, derben Nadeln [1].

Oxybenzolaldehydodicarbonsäuren, $C_6H_2(OH)\begin{cases}CO.OH\\CHO\\CO.OH\end{cases}$.

(545) Aldehydo-a-Oxyisophtalsäure ($CO_2H:CO_2H:CHO:OH$ = 1 : 3 : 5 : 4) entsteht, neben Paraldehydosalicylsäure (§. 450), wenn man a-Oxyisophtalsäure mit Kalilauge und Chloroform erhitzt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in verfilzten Nadeln, welche bei 260° unter starker Gasentwickelung schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blutrothe Färbung. Ihre neutralen Lösungen sind farblos, die alkalischen gelb; beide fluoresciren grün.

Aldehydo-v-Oxyisophtalsäure (1:3:5:2) wird ebenso aus v-Oxyisophtalsäure erhalten und krystallisirt in langen, feinen, büschelförmigen Nadeln, welche unter Zersetzung bei 237° bis 238° schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine kirschrothe Färbung, wie die v-Oxyisophtalsäure, und ihre Lösungen zeigen dieselbe blaue Fluorescenz. In Alkalien löst sie sich ohne Gelbfärbung [2].

Oxybenzoltricarbonsäuren, $C_6H_2(OH)(CO_2H)_3$.

(546) Oxytrimesinsäure entsteht beim Erhitzen von basischem Natriumsalicylat oder Natriumphenat in einem Strome von Kohlendioxid auf 360° [2]), sowie beim Schmelzen der Sulfamintrimesinsäure mit Kali [3], und durch die Oxydation der zwei Aldehydoxyisophtalsäuren. Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus concentrirter Lösung in schlecht ausgebildeten, zu Warzen oder Krusten vereinigten Prismen oder Nadeln mit einem Molecül Wasser und aus verdünnter Lösung in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln, welche zwei Molecüle Wasser enthalten. Mit Eisenchlorid giebt sie eine röthlich

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 31; siehe auch ibid. 166, 337.
[2]) Reimer, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 793. [3]) Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 206, 167.

braune Färbung. Erhitzt man sie über 180°, so zerfällt sie in Kohlendioxid, a-Oxyisophtalsäure, Salicylsäure und Phenol.

Saures Calciumoxytrimesitat, $(C_9H_5O_7)_2Ca + 6H_2O$, entsteht auf Zusatz von Calciumchlorid zu einer heissen Lösung der Säure und scheidet sich beim Erkalten in prachtvollen, langen Nadeln aus.

Normales Calciumoxytrimesitat, $(C_9H_3O_7)_2Ca_3 + 8H_2O$, ist ein weisser Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Calciumchlorid zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure bildet. Bei 180° wird es wasserfrei, löst sich dann ziemlich leicht in kaltem Wasser, scheidet sich aber bald, schneller beim Erwärmen, in breiten, wasserhaltigen Nadeln wieder aus.

Baryumoxytrimesitat, $(C_9H_3O_7)_2Ba_3 + 8H_2O$, ist ein in kaltem und heissem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Aethyloxytrimesitat, $C_9H_3O_7(C_2H_5)_3$, entsteht sehr leicht, wenn man Chlorwasserstoff in die Lösung der Säure in absolutem Alkohol leitet und krystallisirt in schönen, zolllangen Prismen, welche bei 84° schmelzen. Setzt man alkoholisches Natron zu seiner alkoholischen Lösung, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_2(ONa)(CO_2.C_2H_5)_3$ in kleinen Nadeln aus, welche bald in schiefwinkelige Prismen übergehen. Kocht man sie mit Wasser, so lösen sie sich allmälig, und beim Erkalten scheidet sich Natriumdiäthyloxytrimesitat, $C_6H_2(OH)(CO_2.C_2H_5)_2CO_2Na + H_2O$, in haarfeinen Nadeln aus. Durch Salzsäure erhält man daraus die freie Diäthyloxytrimesinsäure, welche in breiten Nadeln mit einem Molecül Wasser krystallisirt, das bei 100° entweicht, worauf die Verbindung bei 148° schmilzt (Ost).

Chlortrimesinsäure, $C_6H_2Cl(CO_2H)_3 + H_2O$. Wenn man Oxytrimesinsäure mit Phosphorpentachlorid destillirt, so erhält man das Chlorid $C_6H_2Cl(COCl)_3$ als ölige Flüssigkeit, welches beim Erhitzen mit Wasser in die Säure übergeht, die aus heissem Wasser in dicken, sternförmig gruppirten Nadeln oder schiefwinkeligen Täfelchen krystallisirt, bei 278° schmilzt und unter schwacher Entwickelung von Salzsäure sublimirt. Mit Eisenchlorid giebt sie eine gelbbraune Fällung, und von Natriumamalgam und Wasser wird sie in Trimesinsäure verwandelt.

Baryumchlortrimesitat, $(C_9H_2ClO_6)_2Ba_3 + 7H_2O$, ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich und scheidet sich beim Erwärmen in verfilzten Nadeln ab, welche sich beim Erkalten wieder lösen [1]).

Oxytrimellithsäure ($CO_2H : CO_2H : CO_2H : OH = 1:2:4:5$) entsteht beim Schmelzen von Sulfamintrimellithsäure mit Kali und krystallisirt aus Weingeist in durchsichtigen, derben, aus heissem Wasser in kleineren, glänzenden Prismen, die zwei Molecüle Wasser enthalten, welches sie beim Erhitzen verlieren und dann bei 240° bis 245°

[1]) Ost, Journ. parkt. Chem. [2] 15, 308.

unter Zersetzung schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv braunrothe Färbung, und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 230° bis 240° zerfällt sie in Kohlendioxid und Metaoxybenzoësäure [1]).

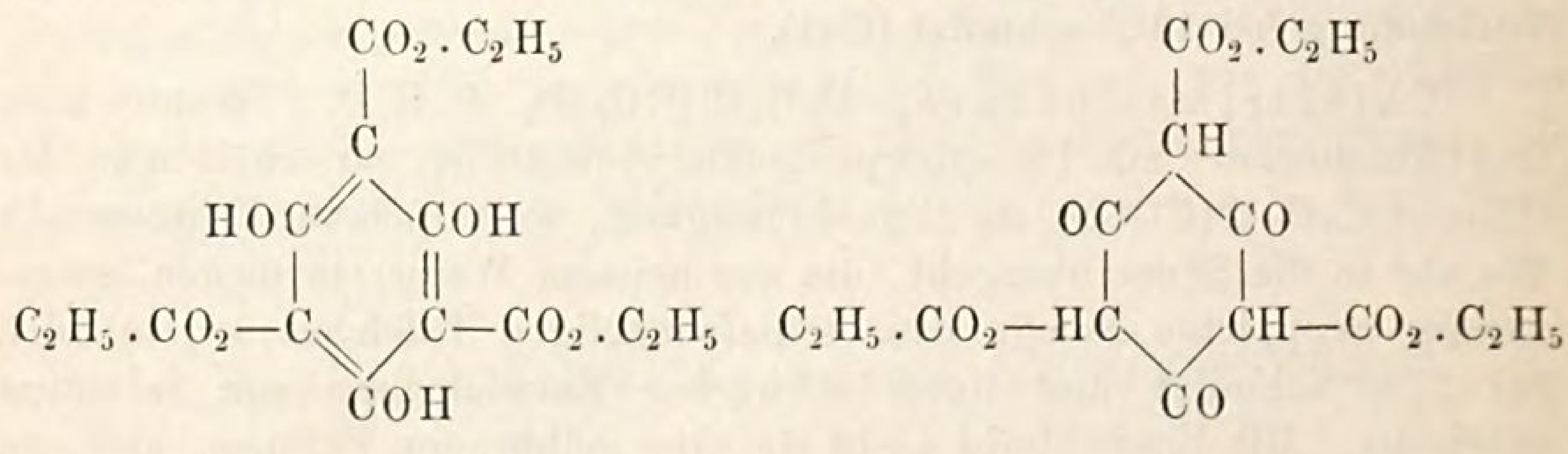
Phloroglucintricarbonsäure, $C_6(OH)_3(CO_2H)_3$.

(547) Der Aethylester derselben, welchen man auch Trioxytrimesinsäure nennen kann, entsteht, wenn man ein Atom Natrium in zwei Molecüle Aethylmalonat einträgt und das Gemisch allmälig auf 145° erhitzt [2]). Hierbei spaltet sich der zuerst gebildete Natriummalonsäureester wohl zunächst in Natriumäthylat und den Rest $CO.CH.CO.OC_2H_5$, von welchem sich drei zusammenlagern.

Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man ein Gemisch von Aethylmalonat und Zinkmethyl erhitzt und das Product, welches wohl die Zusammensetzung $CH(ZnCH_3)(CO.OC_2H_5)_2$ hat, mit Salzsäure erwärmt, wobei es sich in Zinkchlorid, Methan, Alkohol und $CO.CH.CO.OC_2H_5$ spaltet [3]).

Aethylphloroglucintricarbonat ist schwer in Weingeist löslich und krystallisirt in gelblichen, glänzenden, kurzen Nadeln, welche bei 104° schmelzen und sich in Aether mit grünlicher Fluorescenz lösen. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es reines Phloroglucin [4]).

Es hat grosse Aehnlichkeit mit Succinylbernsteinsäureester, und seine Constitution kann man, wie die des letzteren und die des Phloroglucins, durch zwei tautomere Formeln darstellen (§. 465):



Methyläthylbenzole, $C_6H_4<^{CH_3}_{C_2H_5}$.

(548) Paramethyläthylbenzol oder Aethyltoluol bildet sich bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Parabromtoluol und Aethylbromid oder Aethyljodid [5]); es ist eine Flüssigkeit, welche in

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 192. [2]) Baeyer, ibid. 18, 3454. [3]) Lang, ibid. 19, 2937. [4]) Dasselbe schmilzt bei 217° bis 218°; siehe auch ibid. 19, 2186. [5]) Fittig u. Glinzer, Ann. Chem. Pharm. 136, 312; Jannasch und Dieckmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1513.

einer Kältemischung nicht erstarrt und bei 161° bis 162° siedet. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Paratoluylsäure oxydirt. Bromirt man es, so entsteht ein Brommethyläthyltoluol, das bei der Oxydation Parabromtoluylsäure liefert [1]). Rauchende Salpetersäure verwandelt es in zwei Dinitromethyläthylbenzole, $C_6H_2(NO_2)_2CH_3(C_2H_5)$, von denen eines in compacten, monoklinen Prismen oder grossen Tafeln krystallisirt, welche bei 52° schmelzen, während das andere in einer Kältemischung nicht erstarrt. Salpeterschwefelsäure führt beide in Trinitromethyläthylbenzol, $C_6H(NO_2)_3CH_3(C_2H_5)$, über, welches aus kochendem Alkohol in kurzen, harten, sternförmig vereinigten Prismen krystallisirt, welche bei 92° schmelzen.

Metamethyläthylbenzol ist aus Metabromtoluol und Aethylbromid erhalten worden [2]) und entsteht auch, neben Toluol und anderen Kohlenwasserstoffen, wenn man Abietinsäure, den Hauptbestandtheil des Fichtenharzes, mit Zinkstaub destillirt [3]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 158° bis 159° siedet und von Chromsäurelösung zu Isophtalsäure oxydirt wird.

Orthomethyläthylbenzol bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Orthobromtoluol und Aethylbromid und ist eine bei 160° siedende Flüssigkeit, welche von Salpetersäure zu Orthotoluylsäure oxydirt wird [4]). Dieselbe entsteht auch, wenn man den Kohlenwasserstoff in der Kälte mit Kaliumpermanganat oxydirt, neben Phtalsäure; aber merkwürdiger Weise besteht das Hauptproduct aus Terephtalsäure, welche sich bei höherer Temperatur nicht bildet, indem dann vollständige Verbrennung stattfindet [5]). Diese Bildung der Terephtalsäure ist wohl analog der Benzoësäure bei Oxydation des Benzols (§. 50). Bromirt man den Kohlenwasserstoff in der Kälte, so entsteht Bromorthomethyläthylbenzol, $C_6H_3Br(CH_3)C_2H_5$, welches bei 220° bis 221° siedet.

Amidomethyläthylbenzol, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)C_2H_5$, entsteht beim Erhitzen von Orthotoluidin mit Aethylalkohol und Zinkchlorid auf 260° bis 280°. Es ist eine aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit, welche bei 229° bis 230° siedet und beim Erhitzen mit Chloroform und weingeistigem Aetzkali einen betäubenden Carbamingeruch entwickelt. Von welchem Methyläthylbenzol es abstammt, ist nicht bekannt [6]).

Tolylmethylketone, $C_6H_4<^{CH_3}_{CO.CH_3}$.

(549) Paratolylmethylketon erhielt Michaelis durch Erhitzen von Toluol mit Acetanhydrid und etwas Aluminiumchlorid [7]). Eine

[1]) Morse u. Remsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 224. [2]) Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 192, 196. [3]) Ciamician, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 269. [4]) Claus u. Mann, ibid. 18, 1121. [5]) Claus u. Pieszcek, ibid. 19, 3033. [6]) Benz, ibid. 15, 1646. [7]) Ibid. 15, 185.

bessere Ausbeute erzielt man, indem man Aluminiumchlorid mit Schwefelkohlenstoff überschichtet und bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von Acetylchlorid und Toluol allmälig unter Umschütteln einträgt [1]).

Es bildet sich auch, neben kleineren Mengen von Nitroproducten, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cymol, $CH_3 . C_6H_4 . C_3H_7$ [2]), und ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet, von verdünnter Salpetersäure zu Paratoluylsäure und von Kaliumpermanganat zu Terephtalsäure oxydirt wird.

Methyltolylacetoxim, $CH_3 . C_6H_4 . C(NOH)CH_3$, ist kaum in Wasser, leicht in Weingeist löslich und scheidet sich aus warmem Petroleumäther in glänzenden, kurzen Krystallen aus, welche bei 88° schmelzen.

Methyltolylketonphenylhydrazin, $CH_3 . C_6H_4 . C(N_2H . C_6H_5)CH_3$, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, bei 97° schmelzenden Prismen, die sich an der Luft rasch in eine braune Flüssigkeit verwandeln (Bladin und Widman).

Metatolylmethylketon entsteht nach Essner und Gossin, wenn man in ein Gemisch von Toluol mit wenig Aluminiumchlorid allmälig Acetylchlorid und etwas Aluminiumchlorid einträgt. Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 224° bis 225° siedet und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Isophtalsäure übergeht. Erhitzt man es mit alkoholischem Kali, so zerfällt es in Essigsäure und Toluol.

Im Rohproduct sind auch seine Isomeren enthalten, da man bei der Oxydation desselben auch kleine Mengen von Phtalsäure und Terephtalsäure erhält [3]).

Aethylbenzolcarbonsäuren oder Aethylphenylameisensäuren,

$$C_6H_4 \lt \begin{matrix} C_2H_5 \\ CO_2H \end{matrix} .$$

(550) Paraäthylbenzolcarbonsäure entsteht durch Oxydation von Paradiäthylbenzol mit Salpetersäure [4]) und Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf Parabromäthylbenzol [5]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen und aus Weingeist in kleinen Prismen, welche bei 110° bis 111° schmelzen, schon bei niedriger Temperatur sublimiren und durch Oxydation in Terephtalsäure übergehen.

Orthoäthylbenzolcarbonsäure entsteht beim Erhitzen von Orthoacetylbenzolcarbonsäure, $CH_3 . CO . C_6H_4 . CO_2H$, mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoff auf 180° und wird auch auf dieselbe Weise aus Phtalylessigsäure erhalten:

1) Claus und Riedel, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 234. 2) Bladin und Widman, ibid. 19, 584. 3) Bull. Soc. chim. 42, 95. 4) Fittig und König, Ann. Chem. Pharm. 144, 290. 5) Kekulé und Thorpe, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 421.

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>CH.CO_2H + 4H = C_6H_4<{}^{CH_2.CH_3}_{CO.OH} + CH_2.$$

Setzt man Wasser zu ihrer heissen alkoholischen Lösung, so fällt sie in Oeltröpfchen aus, welche bald zu der Benzoësäure ähnlichen Blättern oder Schüppchen erstarren, während sie aus heissem Wasser in flachen, glänzenden, bei 68⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirt[1]).

Aethyloxybenzolcarbonsäure, $C_6H_3(OH)(C_2H_5)CO_2H$, erhielten Beilstein und Kuhlberg durch Einwirkung von Kohlendioxid und Natrium auf α-Aethylphenol (§. 468). Sie schmilzt bei 118⁰ bis 120⁰ und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung[2]).

Methylphenylessigsäuren, $C_6H_4<{}^{CH_3}_{CH_2.CO_2H}$.

Paramethylphenylessigsäure wurde von Cannizzaro aus Paraxylylchlorid erhalten, indem er es mit Kaliumcyanid erhitzte und das Nitril mit Kalilauge zerlegte; er beschrieb sie aber nicht[3]). Radziszewski und Wispek stellten sie dann aus Paraxylylbromid dar[4]). Sie entsteht auch, wenn man Paratoluylcarbonsäure mit warmem Wasser, Jod und rothem Phosphor behandelt und krystallisirt in glänzenden, bei 89⁰ schmelzenden Blättchen oder Nadeln.

Metamethylphenylessigsäure erhielt Vollrath aus dem rohen Chlorid des Steinkohlentheerxylols und nannte sie α-Xylylsäure[5]). Radziszewski und Wispek stellten sie aus reinem Metaxylylbromid dar. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in breiten, atlasglänzenden Nadeln, welche bei 53⁰ bis 54⁰ schmelzen.

Orthomethylphenylessigsäure wurde ebenfalls von denselben dargestellt; sie bildet lange, seideglänzende, bei 86⁰ schmelzende Nadeln.

Methylstyrolen oder Tolyläthylen, $CH_3.C_6H_4.CH{=}CH_2$.

(551) Dieser Kohlenwasserstoff entsteht, wenn man Metamethylzimmtsäure, $CH_3.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H$, mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und dann das Product mit Wasser und Soda behandelt. Es ist eine bei 164⁰ siedende Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren, ähnlich dem Styrolen, in eine polymere, feste Modification verwandelt.

Methylstyrolenbromid, $CH_3.C_6H_4.CHBr.CH_2Br$, bildet bei 45⁰ schmelzende Krystalle. Kocht man es mit weingeistigem Kali, so

1) Gabriel und Michael, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2206; Zincke u. Fröhlich, ibid. 20, 1056. 2) Ann. Chem. Pharm. 156, 213. 3) Ibid. 124, 252. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1743. 5) Zeitschr. Chem. 1868, 489.

geht es in Methyl-β-Bromstyrolen, $CH_3.C_6H_4.CBr{=}CH_2$, über, eine unangenehm riechende Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt. Das isomere Methyl-α-Bromstyrolen, $CH_3.C_6H_4.CH{=}CHBr$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von Natriummethylcinnamat, als ölige, angenehm riechende, bei 242° siedende Flüssigkeit [1].

Methylphenyloxyessigsäuren, $C_6H_4<^{CH_3}_{CH(OH)CO_2H}$.

Metamethylmandelsäure. Das Nitril derselben bildet sich, wenn man gepulvertes Kaliumcyanid mit einer ätherischen Lösung von Metatoluylaldehyd übergiesst und Salzsäure zusetzt. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 60° bis 70° in die Säure übergeht, die leicht in Wasser und Weingeist löslich ist und aus Benzol in glänzenden, bei 84° schmelzenden Blättchen krystallisirt [2].

Paramethylmandelsäure entsteht durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Paratoluylcarbonsäure und krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Tafeln, welche bei 145° bis 146° schmelzen [3].

Ketonsäuren, $C_9H_8O_3$.

(552) Paraacetylbenzoësäure, $C_6H_4(CO.CH_3)CO_2H$, entsteht, neben Terephtalsäure, wenn man Oxyisopropylbenzoësäure, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_4.CO_2H$, mit Chromsäurelösung oxydirt. Sie ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Nadeln, welche bei 200° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren [4].

Orthoacetylbenzoësäure oder Acetophenoncarbonsäure. Wenn man Phtalsäureanhydrid mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhitzt, so entsteht Phtalylessigsäure, welche von Alkalien in Benzoylessigcarbonsäure verwandelt wird. Letztere zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxid und Orthoacetylbenzoësäure:

$$C_6H_4<^{CO_2H}_{CO.CH_2.CO_2H} = C_6H_4<^{CO_2H}_{CO.CH_3} + CO_2.$$

Sie bildet sich auch, wenn Phtalylessigsäure mit Wasser auf 200° erhitzt wird:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH.CO_2H + H_2O = C_6H_4<^{CO.OH}_{CO.CH_3} + CO_2.$$

[1] Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1212. [2] Bornemann, ibid. [3] Claus und Kroseberg, ibid. 20, 2048. [4] R. Meyer, ibid. 12, 1071; Ann. Chem. Pharm. 219, 259.

Aus heissem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in feinen Tröpfchen ab, welche zu breiten, in Gruppen vereinigten, glasglänzenden Krystallen erstarren, die bei 114° bis 115° schmelzen und rein süss schmecken [1]).

Setzt man Natriumamalgam zu ihrer alkalischen Lösung, so geht sie in Hydroacetophenoncarbonsäure über, welche aber, wenn man sie mit Salzsäure frei macht, sofort in α-Methylphtalid und Wasser zerfällt (siehe §. 431):

$$C_6H_4\begin{cases}CH(OH)CH_3\\CO.OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH-CH_3\\ \quad\quad >O\\CO\end{cases} + H_2O.$$

Dasselbe ist eine ölige Flüssigkeit, welche unter 0° erstarrt und bei 275° bis 276° siedet [2]).

Orthotrichloracetylbenzoësäure, $C_6H_4(CO.CCl_3)CO_2H$, entsteht, wenn man die Säure, in warmer Essigsäure suspendirt, mit Chlor behandelt. Sie krystallisirt aus viel heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 144° schmelzen, und von Alkalien in Chloroform und Phtalsäure gespalten wird.

Orthotribromacetylbenzoësäure, $C_6H_4(CO.CBr_3)CO_2H$, wird ähnlich der Chlorverbindung erhalten und bildet ebenfalls lange, bei 159·5° bis 160° schmelzende Nadeln, die durch Alkalien eine analoge Zersetzung erleiden.

Paratoluylcarbonsäure, $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Toluol und Amyloxalylchlorid:

$$C_6H_5.CH_3 + COCl.CO.OC_5H_{11} = C_6H_4<^{CH_3}_{CO.CO.OC_5H_{11}} + HCl.$$

Man zersetzt das Product durch alkoholisches Kali und scheidet die Säure mit Salzsäure ab [3]). Sie entsteht auch durch Oxydation von Paratolylmethylketon mit einer alkalischen Lösung von Kaliumferricyanid [4]) und krystallisirt aus Ligroïn in grossen, flachen Nadeln, welche leicht in Wasser löslich sind, bei 80° anfangen zu erweichen und sich bei 99° vollständig verflüssigen. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich schon nach wenigen Tagen; von Kaliumpermanganat wird sie zu Paratoluylsäure oxydirt. Löst man sie in Schwefelsäure und versetzt mit thiophenhaltigem Benzol, so wird die Flüssigkeit tief roth, dann blauviolett und auf Zusatz von Wasser scheidet sich, nach dem Verdunsten des Benzols, das gebildete „Indophenin" (§. 504 und 506) als rothes Pulver aus, welches in Weingeist leicht löslich ist und Seide rosa färbt.

Homophtalsäuren, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$.

(553) Homoorthophthalsäure. Durch Schmelzen des im Gummigutt enthaltenen Harzes mit Kali erhielten Hlasiwetz und Barth die

[1]) Gabriel u. Michael, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1551. [2]) Gabriel, ibid. **20**, 2500. [3]) Roser, ibid. **14**, 1750. [4]) Buchka u. Irisch, ibid. **20**, 1762.

Isuvitinsäure[1]), und W. Wislicenus fand, dass beim Erhitzen von Phtalid mit Kaliumcyanid sich die Benzylcyanidorthocarbonsäure bildet[2]):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O + KCN = C_6H_2<\begin{matrix}CH_2.CN\\CO.OK\end{matrix}.$$

Dieselbe scheidet sich aus der warmen, essigsauren Lösung als gelbliches sandiges Pulver aus, welches nach dem Reinigen farblos und undeutlich krystallinisch wird, und beim Kochen mit Kalilauge in Phenylessigorthocarbonsäure oder Homoorthophtalsäure übergeht, die, wie Schreder fand, identisch mit Isuvitinsäure ist[3]). Sie krystallisirt aus Wasser in kurzen, rhombischen Prismen, welche zu sägeförmigen Aggregaten zusammentreten und bei 175° schmelzen. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert sie Toluol, und beim Schmelzen mit Kali wird sie in Kohlendioxid und Orthotoluylsäure gespalten. Erhitzt man sie mit Acetylchlorid, so entsteht Homophtalanhydrid, $C_9H_6O_3$, welches aus Benzol in langen, biegsamen, bei 141° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Homophtalimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-NH\end{matrix}>$, erhält man durch Erhitzen von Ammoniumhomophtalat; das Destillat bildet eine krystallinische, mit langen Krystallen bedeckte Masse, die aus Eisessig in kurzen Nadeln krystallisirt und bei 233° schmilzt[4]). In Alkalien löst es sich mit grüner Fluorescenz; erhitzt man es mit Kali, Methylalkohol und Methyljodid, so entsteht Dimethylhomophtalimid, $C_9H_5(CH_3)_2NO_2$, das aus heissem Wasser in flachen Nadeln krystallisirt, die bei 119° bis 120° schmelzen. Beim weiteren Erhitzen mit Kali und Methyljodid bildet sich Trimethylhomophtalimid, $C_9H_4(CH_3)_3NO_2$, welches lange Nadeln bildet, bei 102° bis 103° schmilzt und nicht in Alkalien löslich ist.

Homophtalmethylimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-NCH_3\end{matrix}>$, bildet sich beim Erhitzen des Methylaminsalzes der Homophtalsäure und destillirt bei 314° bis 318°. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in langen Nadeln, welche bei 123° schmelzen und beim Erhitzen mit Kali und Methyljodid in Trimethylhomophtalimid übergehen.

Erhitzt man letzteres mit rauchender Salzsäure auf 230° bis 240°, so spaltet sich Methylamin ab, und es bildet das Anhydrid einer zweibasischen Säure, welches auch aus Dimethylhomophtalimid unter Abgabe von Ammoniak entsteht und aus Alkohol in flachen Nadeln krystallisirt, die bei 82·5° bis 83° schmelzen. In demselben, wie auch im Dimethylphtalimid sind zwei Methylgruppen mit Kohlenstoff verbunden, und ihre Constitution wird durch folgende Formeln ausgedrückt[5]):

[1]) Ann. Chem. Pharm. 138, 68. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 172; Ann. Chem. Pharm. 233, 101. [3]) Monatsh. Chem. 6, 168. [4]) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1653. [5]) Ibid. 19, 2363; 20, 1198.

Dimethylhomophtalimid

$$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2.CO \\ \quad\quad | \\ CO \text{——} NH\end{cases}$$

Anhydrid

$$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2.CO \\ \quad\quad | \\ CO \text{——} O\end{cases}$$

Homoorthophtalaminsäure bildet sich, wenn man Benzylcyanidorthocarbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und die Lösung in Wasser giesst:

$$C_6H_4<^{CH_2.CN}_{CO_2H} + H_2O = C_6H_4<^{CH_2.CO.NH_2}_{CO_2H}.$$

Sie krystallisirt in Nadeln, welche unter Aufschäumen bei 185° bis 187° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Orthohomophtalimid übergehen, während beim Kochen mit Wasser sich saures Ammoniumhomoorthophtalat bildet [1]).

Homoorthophtalonitril, $C_6H_4(CN)CH_2.CN$. Durch Einleiten von Chlor in nahezu siedendes Orthotolunitril erhält man Orthocyanbenzylchlorid, $C_6H_4(CN)CH_2Cl$, welches Krystalle bildet, die bei 60° bis 61·5° schmelzen und beim Erhitzen mit Kaliumcyanid und verdünntem Weingeist in das Nitril übergehen, welches in farblosen Blättchen krystallisirt, die bei 81° schmelzen. Erhitzt man es mit Schwefelsäure und giesst die Lösung in Wasser, so scheidet sich Homophtalimid aus. Hierbei bildet sich wahrscheinlich zunächst Cyanophenylessigsäure, welche dann eine moleculare Umlagerung erleidet [2]):

$$C_6H_4<^{CH_2.CN}_{CN} + 2H_2O = NH_3 + C_6H_4<^{CH_2.CO.OH}_{CN}$$

$$C_6H_4<^{CH_2.CO.OH}_{CN} = C_6H_4<^{CH_2.CO}_{CO.NH}>$$

Homoterephtalsäure wurde durch Oxydation von Propylisopropylbenzol mit verdünnter Salpetersäure erhalten; sie ist ein in fast allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen sublimirt, ohne zu schmelzen [3]).

Phtalidcarbonsäure, $C_9H_6O_4$.

Durch Einwirkung von Orthoxylylenbromid auf Natriummalonsäureester oder Natriumacetessigester bildet sich die Hydrindonaphtencarbonsäure, welche in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat in folgender Weise oxydirt wird:

$$C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>CH.CO_2H + 7O = C_6H_4<^{CO.OH}_{CO.CO.OH} + CO_2 + 2H_2O.$$

Die so gebildete zweibasische Säure zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Phtalsäure und deren Anhydrid, während sie von

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1203. [2]) Gabriel und Otto, ibid. 20, 2222; Gabriel, ibid. 20, 2499. [3]) Paternò und Spica, ibid. 10, 1746.

Natriumamalgam in wässeriger Lösung zu Phtalidcarbonsäure reducirt wird:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.CO.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} C_6H_4.CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4.CO \\ |\quad\quad | \\ CH—O \\ | \\ CO.OH \end{array} + H_2O.$$

Diese krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, welche bei 149·5° schmelzen und zerfällt bei 180° in Kohlendioxid und Phtalid [1]).

Propylbenzole.

(554) Isopropylbenzol oder Cumol, $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. Wie Gerhardt und Cahours fanden, ist das im Römisch-Kümmelöl (*Cuminum Cyminum*), neben Cymol (*cymène*), enthaltene Cuminol, $C_{10}H_{12}O$, der Aldehyd der Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$, welche beim Erhitzen mit Baryt in Kohlendioxid und Cumol (*cumène*) zerfällt [2]). Letzteres wird von verdünnter Salpetersäure zu Benzoësäure oxydirt [3]); es ergab sich hiernach als Propylbenzol. Dasselbe wurde von Fittig, Schäffer und König erhalten, indem sie ein Wasserstoffatom des Benzols durch primäres Propyl ersetzten; aber der so erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich als nicht identisch mit Cumol, weshalb sie vermutheten, dass es Isopropylbenzol sei [4]), was Jacobsen bestätigte, indem er letzteres durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol, Isopropyljodid und Aether darstellte [5]). Man erhält es auch durch Einwirkung von Aluminiumbromid auf ein Gemisch von Benzol und Isopropylbromid oder normalem Propylbromid [6]), weil letzteres, wie Kekulé und Schrötter fanden, beim Erhitzen mit Aluminiumbromid in Isopropylbromid übergeht [7]). Statt der Bromide kann man auch die Chloride anwenden [8]). Liebermann erhielt Cumol durch Erhitzen von Benzidenchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, mit Zinkmethyl [9]):

$$C_6H_5.CHCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5.CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + ZnCl_2.$$

Es ist eine bei 153° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° das specif. Gewicht 0·880 hat. Behandelt man es mit Brom und etwas Aluminium, so zersetzt es sich unter Bildung von Hexbrombenzol, Isopropylbromid und dessen Substitutionsproducte (Gustavson).

Parabromcumol, $C_6H_4Br.CH(CH_3)_2$, bildet sich, wenn man Brom langsam zu gut abgekühltem Cumol, in dem etwas Jod gelöst ist,

[1]) Scherks, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 378. [2]) Ann. Chem. Pharm. **38**, 88. [3]) Abel, ibid. **63**, 308. [4]) Ibid. **149**, 324. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1260. [6]) Gustavson, ibid. **11**, 1251. [7]) Ibid. **12**, 2279. [8]) Silva, Bull. Soc. **43**, 317. [9]) Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 45.

setzt. Es ist eine bei 216° bis 217·5° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Parabrombenzoësäure übergeht [1]).

Orthobromcumol bildet sich durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Orthocumenol und ist eine bei 205° bis 207° siedende Flüssigkeit [2]). Dasselbe ist wahrscheinlich ein Gemisch der isomeren Bromcumole.

Pentabromcumol, $C_9H_7Br_5$, entsteht, wenn man ein Gemisch von Cumol und überschüssigem Brom einige Wochen stehen lässt. Es krystallisirt aus Weingeist in prächtig glänzenden, meistens sternförmig vereinigten Nadeln, welche bei 97° schmelzen und beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Abgabe von Brom zersetzt werden, womit bewiesen ist, dass ein Theil des Broms in das Alkoholradical eingetreten ist [3]).

Parajodcumol, $C_6H_4J.CH(CH_3)_2$, wurde aus Paramidocumol erhalten und ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 234° siedet und bei der Oxydation Parajodbenzoësäure liefert [4]).

Cumolparasulfonsäure, $C_6H_4(C_3H_7)SO_3H$, wurde von Gerhardt und Cahours durch Auflösen von Cumol in rauchender Schwefelsäure dargestellt und von Jacobsen [5]), sowie von Fittig, Schäffer und König [6]) weiter untersucht. Sie krystallisirt in wasserfreien, perlmutterglänzenden Schuppen, welche sehr zerfliesslich sind. Von ihren Salzen sind folgende charakteristisch:

Baryumcumolparasulfonat, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche beim Erwärmen leicht ihr Wasser abgeben. 100 Theile der bei 16° gesättigten Lösung enthalten 4·4 Theile wasserfreies Salz (Claus und Tonn).

Strontiumcumolparasulfonat, $(C_9H_{11}SO_3)_2Sr + 2H_2O$, bildet sternförmig gruppirte Nadeln, welche sich im gleichen Gewichte kalten Wassers lösen. Erhitzt man die gesättigte Lösung auf 100°, so erstarrt sie krystallinisch durch Ausscheidung des wasserfreien Salzes, welches sich beim Erkalten wieder löst.

Cumolparasulfonamid, $C_6H_4(C_3H_7)SO_2.NH_2$, bildet Krystalle, welche bei 112° schmelzen (Claus und Tonn). Kaliumpermanganat oxydirt es zu einer Sulfaminsäure, welche beim Schmelzen mit Kali in Paraoxybenzoësäure übergeht (Spica).

Oxyisopropylbenzolsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)C(OH)(CH_3)_2$, entsteht durch Oxydation von Cumolparasulfonsäure mit Kaliumpermanganat. Sie bildet ein in Weingeist leicht lösliches Kaliumsalz, welches

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 429. [2]) Fileti, Gaz. chim. **16**, 113; Ber. deutsch. chem Ges. **19**, Ref. 553. [3]) Meusel, Zeitschr. Chem. 1867, 322; Fittig, Schäffer und König, Ann. Chem. Pharm. **149**, 326. [4]) Louis, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 105. [5]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 86. [6]) Ibid. **149**, 329.

durch Behandlung mit Phosphorchlorid und Einwirkung von Ammoniak auf das Product in Propenylbenzolsulfamid, $C_6H_4(SO_2 . NH_2)C_3H_5$, übergeht, das bei 152° schmilzt [1]).

Cumolorthosulfonsäure entsteht, wie Spica fand, in kleiner Menge neben der Parasäure [2]) und vorwiegend, wenn man Cumol bei 100° sulfonirt, oder die Lösung des Cumols in rauchender Schwefelsäure mehrere Wochen stehen lässt [3]). Sie ist in Wasser äusserst löslich und krystallisirt in kleinen, höchst zerfliesslichen Nadeln. Durch Schmelzen ihrer Salze mit Natriumformiat geht sie in Orthocuminsäure über.

Baryumcumolorthosulfonat, $2(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + 7H_2O$, krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln; 100 Theile der bei 16° gesättigten Lösung enthalten 16·5 Theile wasserfreies Salz.

Cumolorthosulfamid krystallisirt in schönen, glänzenden Nadeln, welche bei 127° schmelzen. Kaliumpermanganat oxydirt es zu einer Sulfaminsäure, welche beim Schmelzen mit Kali in Salicylsäure übergeht.

Die Cumolsulfonsäuren gehen mit Kali geschmolzen in Cumophenole über [4]).

Paracumophenol, $C_6H_4(OH)CH(CH_3)_2$, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 61° und siedet bei 228° bis 229°.

Paracumophenylmethyläther, $C_6H_4(OCH_3)CH(CH_3)_2$, ist eine nach Anis riechende, bei 212° bis 213° siedende Flüssigkeit.

Paracumophenyläthyläther, $C_6H_4(OC_2H_5)CH(CH_3)_2$, siedet bei 220° und liefert bei der Oxydation Aethylparaoxybenzoësäure.

Orthocumophenol ist eine bei 218·5° siedende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nicht erstarrt und mit Eisenchlorid eine violette Färbung giebt. Sein Aethyläther siedet bei 213° und liefert bei der Oxydation eine ölige Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Aethylsalicylsäure ist.

Fileti erhielt aus Cumidin (siehe unten) ein Cumophenol, das bei 212° bis 212·5° siedet und welches er für die Orthoverbindung ansieht [5]). Dasselbe ist offenbar ein Gemisch, da das Cumidin jedenfalls auch ein solches ist.

Metacumophenol erhielt Jacobsen durch Erhitzen von Isoxycuminsäure, $C_6H_3(OH)CH(CH_3)_2CO_2H$, mit Salzsäure auf 190°. Es siedet bei 228° und erstarrt beim starken Abkühlen zu einer faserigen Krystallmasse, welche bei 26° schmilzt. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid schwach blau und die alkoholische grün gefärbt [6]).

[1]) Meyer u. Baur, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2239. [2]) Ibid. 12, 2367. [3]) Claus, Woge und Tonn, ibid. 18, 1239. [4]) Paternò u. Spica, Gaz. chim. ital. 6, 535; Spica, ibid. 8, 406; 9, 433. [5]) Ibid. 16, 113; Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 551. [6]) Ibid. 11, 1062; siehe auch Widmann, ibid. 19, 251.

Nitrocumol, $C_6H_4(NO_2)CH(CH_3)_2$, erhielt Nicholson durch Auflösen von Cumol in rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser als schwere ölige Flüssigkeit [1]).

Nach Posspechow tröpfelt man einen Theil Cumol in $2^1/_2$ Theile Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·52, die mit Eis abgekühlt ist und reinigt das Product durch Destillation mit Wasser. Für sich zersetzt es sich bei der Destillation; in festem Kohlendioxid erstarrt es und schmilzt bei —35° [2]).

Trinitrocumol, $C_6H_2(NO_2)_3CH(CH_3)_2$, entsteht beim Erwärmen von Cumol mit Salpeterschwefelsäure und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 109° schmelzen (Fittig, Schäffer und König).

Amidocumol oder Cumidin, $C_6H_4(NH_2)_2CH(CH_3)_2$, wurde von Nicholson durch Reduction des Nitrocumols mit Ammoniumsulfid erhalten. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche sich an der Luft rasch gelb und endlich dunkelroth färbt, eigenthümlich riecht und brennend schmeckt. In einer Kältemischung erstarrt es zu quadratischen Tafeln, welche, wenn die Temperatur steigt, rasch wieder schmelzen. Einmal erstarrte es auch bei Winterkälte und blieb dann den Sommer über auch starr. Es siedet bei 225°, färbt Fichtenholz gelb, wie Anilin und bildet Salze, welche gut krystallisiren.

Nitrocumidin, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)CH(CH_3)_2$, erhielt Cahours durch Reduction des durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Cumol erhaltenen Products, das er für Dinitrocumol hielt, aber wohl die Trinitroverbindung ist, welche, wie das Trinitropseudocumol, bei der Reduction Ammoniak abspaltet (§. 529). Nitrocumidin krystallisirt in gelblichen, unter 100° schmelzenden Schuppen und bildet Salze, welche gut krystallisiren [3]).

Nitrocumol sowie die daraus gewonnenen Derivate sind offenbar Gemische isomerer Verbindungen, deren Existenz zu der Zeit, als diese Verbindungen dargestellt wurden, nicht geahnt werden konnte.

Paramidocumol, $C_6H_4(NH_2)CH(CH_3)_2$, entsteht beim Erhitzen von gleichen Molecülen Zinkchlorid, Anilin und Isopropylalkohol auf 260°. Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich am Lichte bräunt und bei 216° bis 218° siedet [4]).

(555) Propylbenzol, $C_6H_5.C_3H_7$, wurde von Fittig, Schäffer und König durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Propylbromid erhalten [5]), und Paternò und Spica stellten es durch allmäligen Zusatz von Zinkäthyl zu Benzylchlorid dar [6]). Man erhält es auch, neben anderen Producten, wenn man mit Allylchlorid

[1]) Ann. Chem. Pharm. 65, 58. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, Ref. 169; [3]) Jahresb. Chem. 1847 bis 1848, 665. [4]) Louis, loc. cit. [5]) Ann. Chem. Pharm. 149, 324. [6]) Gaz. chim. ital. 7, 21.

auf ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid in der Kälte einwirkt [1]), während in der Wärme sich Diphenylpropan, neben etwas Isopropylbenzol, bildet [2]).

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 157° siedet, bei 0° das specif. Gewicht 0·881 hat und mit Salpeterschwefelsäure nur flüssige Substitutionsproducte giebt.

Parabrompropylbenzol, $C_6H_4Br.C_3H_7$, bildet sich, wenn man den Kohlenwasserstoff mit Brom in Gegenwart von Jod behandelt; es ist eine bei 220° siedende Flüssigkeit, welche von Salpetersäure zu Parabrombenzoësäure oxydirt wird [3]). Dieselbe Verbindung entsteht auch, neben Orthobrompropylbenzol, wenn man auf den Kohlenwasserstoff mit Brom im Dunkeln einwirkt; die so erhaltene, angenehm riechende Flüssigkeit siedet bei 221° bis 223° und giebt mit Kaliumpermanganat oxydirt ein Gemisch von Para- und Orthobrombenzoësäure [4]).

Behandelt man Propylbenzol mit Brom im Sonnenlicht, so bildet sich zunächst ein Monobromid, welches wahrscheinlich die Constitution $C_6H_5.CHBr.CH_2.CH_3$ hat. Durch weitere Einwirkung von Brom entsteht das Dibromid, $C_6H_5.CBr_2.CH_2.CH_3$; wirkt man aber in der Wärme im Dunkeln ein, so entsteht die Verbindung $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ (Schramm), welche später beschrieben wird.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Propylbenzol erhielten Fittig, Schäffer und König eine zähflüssige Masse, hauptsächlich aus Tetrabrompropylbenzol, $C_9H_8Br_4$, bestehend.

Parajodpropylbenzol, $C_6H_4J.C_3H_7$, erhielt Louis aus Paraamidopropylbenzol als aromatisch riechende, bei 250° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation Parajodbenzoësäure liefert.

Propylbenzolsulfonsäure, $C_6H_4(C_3H_7)SO_3H$, entsteht in zwei Modificationen, wenn man Propylbenzol in schwach rauchender Schwefelsäure löst. Dieselben lassen sich mit Hülfe der Baryumsalze trennen.

Baryumpropylbenzolparasulfonat, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$, krystallisirt in wasserfreien Blättchen.

Baryumpropylbenzolorthosulfonat, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + 2H_2O$, ist in Wasser leichter löslich und krystallisirt in zu Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln.

Indem man sie in die Kaliumsalze verwandelt und diese mit Kali schmilzt, erhält man die Propylphenole [5]).

Parapropylphenol, $C_6H_4(C_3H_7)OH$, ist auch aus Paramidopropylbenzol erhalten worden [6]) und bildet eine ölige, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 230° bis 232° siedet und in einer Kälte-

[1]) Wispek u. Zuber, Ann. Chem. Pharm. **218**, 374. [2]) Silva, Bull. Soc. chim. **43**, 317 u. 588. [3]) R. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] **34**, 101. [4]) Schramm, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1274. [5]) Spica, Gaz. chim. ital. **8**, 406. [6]) Louis, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 105.

mischung nicht erstarrt. Seine wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst schwach violett und dann grünlich.

Parapropylphenylmethyläther, $C_6H_4(C_3H_7)OCH_3$, ist eine nach Anis riechende Flüssigkeit, welche bei 214⁰ bis 215·5⁰ siedet und von Chromsäurelösung zu Anissäure oxydirt wird.

Orthopropylphenol siedet bei 224·6⁰ bis 226·6⁰ und sein Methyläther bei 207⁰ bis 209⁰.

Propylpyrogallol, $C_6H_2(OH)_3C_3H_7$. Der Dimethyläther derselben findet sich in dem bei 285⁰ siedenden Theil des ächten Kreosots (§. 230) und zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 130⁰ in Methylchlorid und Propylpyrogallol, welches aus Benzol in schönen Prismen krystallisirt, die bei 79⁰ bis 80⁰ schmelzen und in Wasser und Weingeist äusserst leicht löslich sind.

Propylpyrogalloldimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)(OH)C_3H_7$, ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 285⁰ siedet und beim Erhitzen mit Acetanhydrid in die Acetylverbindung, $C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_3O)C_3H_7$, übergeht, die in weissen Prismen krystallisirt und bei 87⁰ schmilzt. Von Brom wird er in die Verbindung $C_6Br_2(OCH_3)(OH)C_3H_7$ übergeführt, welche bei 108⁰ bis 109⁰ schmelzende Krystalle bildet, und bei der Oxydation liefert er den Dimethyläther des Dihydroxychinons (§. 95) [1]).

Paramidopropylbenzol, $C_6H_4(NH_2)C_3H_7$, erhielt Louis durch Erhitzen von Anilin mit Propylalkohol und Zinkchlorid auf 260⁰ als aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 224⁰ bis 226⁰ siedet und sich am Lichte bräunt.

Phenylpropylalkohole.

(556) Primärer Phenylpropylalkohol, $C_6H_5 . C_3H_6 . OH$. Der Zimmtsäureester desselben findet sich, neben dem des Cinnyl- oder Phenylallylalkohols, $C_6H_5 . CH{=}CH . CH_2 . OH$, im flüssigen Storax (§. 481) [2]). Durch Verseifen der Ester erhält man die Alkohole, welche man nicht zu trennen braucht, da der letztere durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser in Phenylpropylalkohol übergeht. Derselbe ist eine dicke, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche schwach eigenthümlich riecht, bei 235⁰ siedet und bei — 18⁰ noch nicht erstarrt.

Primäres Phenylpropylchlorid, $C_6H_5 . C_3H_6Cl$, erhält man durch Erhitzen des Alkohols mit concentrirter Salzsäure unter Druck als eine dem Cymol ähnlich riechende, bei 219⁰ siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Aethylphenylpropyläther, $C_6H_5 . C_3H_6O . C_2H_5$, übergeht, die bei 220⁰ siedet [3]).

[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 66; **11**, 329. [2]) Rügheimer, Ann. Chem. Pharm. **172**, 122; Miller, ibid. **188**, 201; Hatton und Hodgkinson, Journ. chem. Soc. 1881, **1**, 319. [3]) Errera, Gaz. chim. ital. **16**, 310.

Primäres Phenylpropylacetat, $C_6H_5.C_3H_6O.CO.CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Alkohol als fast geruchlose, bei 244° bis 245° siedende Flüssigkeit.

Phenylpropylamin, $C_6H_5.C_3H_6.NH_2$, bildet sich, wenn man Natriumamalgam allmälig in eine alkoholische, mit Essigsäure versetzte Lösung von Cinnamylaldehydphenylhydrazin einträgt:

$$C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}N_2H.C_6H_5 + 6H =$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2 + H_2N.C_6H_5.$$

Um es von zugleich gebildetem Anilin zu trennen, verfährt man, wie bei secundärem Styrolamin angegeben wurde. Es ist eine bei 215° bis 216° siedende Flüssigkeit, welche an der Luft rasch Kohlendioxid anzieht, mit Wasser, das es nicht reichlich aufnimmt, eine stark alkalisch reagirende Lösung bildet und sich beim Kochen derselben, unter Verbreitung eines äusserst stechenden Geruches, verflüchtigt [1]).

Methylbenzylcarbinol oder Phenylisopropylalkohol, $C_6H_5.CH_2.CH(OH)CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf das entsprechende Keton und ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 215° siedet und beim Erhitzen mit Salzsäure in das Chlorid, $C_6H_5.CH_2.CHCl.CH_3$, übergeht, das bei der Destillation zum Theil in Chlorwasserstoff und Allylbenzol zerfällt, welches letztere auch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht (Errera). Dasselbe Chlorid bildet sich auch, neben dem primären, durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Propylbenzol (siehe §. 470).

Phenylisopropylamin, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2)CH_3$, erhält man durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Phenylisobutyramid, $C_6H_5.CH_2CH(CH_3)CO.NH_2$ (s. §. 270). Es ist eine stark lichtbrechende, bei 203° siedende Flüssigkeit [2]).

Aethylphenylcarbinol, $C_6H_5.CH(OH)CH_2.CH_3$, ist ebenfalls aus dem entsprechenden Keton erhalten worden [3]) und siedet bei 215° bis 217°. Von Salzsäure wird es in das Chlorid, $C_6H_5.CHCl.CH_2.CH_3$, übergeführt, welches bei 200° bis 205° siedet, aber dabei zum grossen Theil in Salzsäure und Allylbenzol zerfällt. Von Silberacetat wird es leicht in das Acetat, $C_6H_5.CH(OC_2H_3O)$, verwandelt, das eine bei 227° siedende, obstartig riechende Flüssigkeit ist.

Ketone, $C_9H_{10}O$.

(557) Aethylphenylketon oder Propiophenon, $C_6H_5.CO.C_2H_5$, erhielt Freund durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylchlorid [4])

[1]) Tafel, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1930. [2]) Edeleano, ibid. **20** 616. [3]) Barry, ibid. **6**, 1006; Errera, loc. cit. [4]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 20; Kalle, ibid. **119**, 166.

und von Bechi, indem er allmälig Natrium zu einer stark verdünnten, ätherischen Lösung von Aethyljodid und Benzoylchlorid setzte[1]. Barry stellte es durch Destillation eines Gemisches von Calciumpropionat und Calciumbenzoat dar, und Pampel und Schmidt fanden, dass es leicht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Propionylchlorid entsteht[2]. Es ist eine sehr angenehm riechende, bei 210° siedende Flüssigkeit, welche sich nicht mit saurem Natriumsulfit verbindet und von Chromsäurelösung zu Essigsäure und Benzoësäure oxydirt wird.

Nitropropiophenon, $C_6H_4(NO_2)CO.C_2H_5$, bildet sich, wenn man das Keton unter guter Abkühlung in rauchende Salpetersäure einträgt. Es krystallisirt aus Weingeist in kleinen, gut ausgebildeten Prismen, welche bei 100° schmelzen.

Bei höherer Temperatur wird, wie beim Acetophenon, ein syrupartiges Nitropropiophenon erhalten.

Amidopropiophenon, $C_6H_4(NH_2)CO.C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der krystallisirten Verbindung und bildet einen Syrup, welcher nach Erdbeeren riecht. Sein Hydrochlorat ist in Wasser leicht löslich und giebt ein körnig krystallinisches Platinchlorid (Barry).

Methylbenzylketon, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$, entsteht durch Destillation eines Gemisches von Baryumacetat und Baryumphenylacetat[3], sowie durch Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Zinkmethyl[4]. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 215° siedet, sich leicht mit saurem Natriumsulfit vereinigt und von Chromsäurelösung zu Essigsäure und Benzoësäure oxydirt wird. Erwärmt man es mit Schwefelsäure, so entsteht die Sulfonsäure, $CH_3.CO.CH_2.C_6H_4.SO_3H$; beim stärkeren Erhitzen aber tritt Spaltung in Essigsäure und Benzylsulfonsäure ein[5]:

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + SO_2(OH)_2 = C_6H_5.CH_2.SO_2.OH + HO.CO.CH_3.$$

Phenylpropionylverbindungen.

(558) Die der Theorie nach zwei möglichen Phenylpropionsäuren sind bekannt:

$$\begin{array}{l} \quad\alpha \\ CH_3 \\ | \\ CH{-}C_6H_5 \\ | \\ CO_2H \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} \quad\beta \\ CH_2.C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 463. [2]) Ibid. **19**, 2896. [3]) Radziszewski, ibid. **3**, 198. [4]) Popow, ibid. **5**, 500. [5]) Krekeler, ibid. **19**, 2623.

Von diesen hat man die zweite durch Addition von Wasserstoff zu Zimmtsäure, $C_6H_5 . CH{=}CH . CO_2H$, deren Constitution sicher festgestellt ist, erhalten, woraus folgt, dass die α-Säure die angegebene Constitution besitzt, welche ferner dadurch bewiesen wird, dass sie in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat zu Atrolactinsäure, $CH_3 . C(OH)(C_6H_5)CO_2H$, oxydirt wird[1]), indem nur tertiäre Wasserstoffatome in dieser Weise in Hydroxyl übergeführt werden[2]).

α-Phenylpropionsäure wurde von Kraut entdeckt und Blastophenylpropionsäure (βλαστός, Zweig) genannt, während er die isomere Säure als Stichophenylpropionsäure (στίχος, eine Reihe) bezeichnete[3]). Fittig und Wurster untersuchten sie dann ausführlicher[4]) und nannten sie Hydratropasäure, weil man sie durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Atropasäure, $CH_2{=}C(C_6H_5)CO_2H$, oder die durch Vereinigung von Brom mit der letzteren gebildete Dibromhydratropasäure, $CH_2Br . CBr(C_6H_5)CO_2H$, erhält, wobei im letzteren Falle sich auch Atrolactinsäure bildet.

Die Hydratropasäure ist eine stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, welche fast die Constistenz des Glycerins hat und bei -20^0 sehr zähflüssig wird, ohne zu erstarren. Sie siedet bei 264^0 bis 265^0, ist mit Wasserdampf flüchtig, schwerer als Wasser und wenig darin löslich.

Calciumhydratropat, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt aus der heissen, concentrirten Lösung beim Erkalten in undurchsichtigen, breiten Nadeln, welche sich oft zu grossen Drusen vereinigen. Lässt man aber die Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man lange, glänzende, durchsichtige Nadeln mit drei Molecülen Wasser.

Silberhydratropat, $C_9H_9O_2Ag$, scheidet sich aus kochendem Wasser in Schuppen ab.

Paranitrohydratropasäure, $C_6H_4(NO_2)C_2H_4 . CO_2H$, entsteht neben der Orthoverbindung und lässt sich durch das gut krystallisirende Baryumsalz davon trennen, da es in absolutem Alkohol kaum löslich ist, während das der Orthosäure eine leicht lösliche, gummiartige Masse bildet.

Paranitrohydratropasäure scheidet sich aus heissem Wasser in kurzen, dicken, bei 87^0 bis 88^0 schmelzenden Krystallen aus und wird von Chromsäurelösung zu Paranitrobenzoësäure oxydirt.

Orthonitrohydratropasäure bildet in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle, welche bei 110^0 schmelzen, und wird von Kaliumpermanganat zu Orthonitrobenzoësäure oxydirt.

Paramidohydratropasäure, $C_6H_4(NH_2)C_2H_4 . CO_2H$, krystallisirt aus Wasser in dicken, gelblichen Blättchen, welche bei 128^0 schmelzen.

[1]) Ladenburg und Rügheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 373.
[2]) Meyer und Baue, ibid. **12**, 2238; v. Miller, ibid. **11**, 1526 und 2216; **12**, 1542; Tanatar, ibid. **12**, 2293; **13**, 159. [3]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 244.
[4]) Ibid. **195**, 164.

Sie bildet unbeständige Metallsalze, aber beständige Verbindungen mit Säuren.

Atroxindol, C_9H_9NO, ist homolog mit Oxindol und entsteht durch Reduction von Orthonitrohydratropasäure, indem die Orthamidosäure sofort in das Lactam übergeht:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown CH-CO.OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown CH \diagup \\ | \\ CH_3 \end{matrix} CO + H_2O.$$

Es bildet Krystalle, welche bei 119° schmelzen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und schon bei 100° anfangen sich zu verflüchtigen. Frisch bereitet hat es einen fäcalen Geruch, der nach dem Umkrystallisiren blumenartig wird [1].

β-Phenylpropionaldehyd, $C_6H_5.C_2H_4.CHO$, erhielt Etard ähnlich wie Phenylacetaldehyd (§. 472), indem er die aus Propylbenzol und Chromylchlorid entstehende Verbindung mit Wasser zersetzte [2]. Es ist eine bei 208° siedende Flüssigkeit, welche mit saurem Natriumsulfit eine krystallinische Verbindung bildet.

(559) β-Phenylpropionsäure. Diese vielnamige Säure wurde 1862 von Erlenmeyer und Alexejew entdeckt, welche sie Homotoluylsäure nannten. Ihre Absicht war, die Zimmtsäure, welche Bertagnini synthetisch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid erhalten hatte, wieder in Acetaldehyd und Benzaldehyd zu zerlegen, weshalb sie mit Natriumamalgam und Wasser darauf einwirkten und fanden, dass der Wasserstoff sich mit der Zimmtsäure verbindet [3]. Durch Erhitzen der letzteren mit Jodwasserstoff erhielt Popow dieselbe Säure [4], und Schmitt, welcher sie Cumoylsäure nannte, stellte sie durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die durch Vereinigung von Brom mit Zimmtsäure entstandene Phenyldibrompropionsäure, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$, dar [5]. Swarts, welcher sie durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf Bromstyrol (α-Phenylbromäthylen) erhielt (§. 483), gab ihr den Namen Hydrozimmtsäure [6], welcher allgemein angenommen wurde. Fittig und Kiesow stellten durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Styrolylchlorid (§. 470) ihr Nitril dar, welches sie, ohne es weiter zu reinigen, in Hydrozimmtsäure überführten [7]. Durch Erhitzen von rohem Natriumacetessigester mit Benzylchlorid und Verseifen des Products mit Kali wurde von Lydia Sesemann dieselbe Säure, neben Dibenzylessigsäure, $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO_2H$, gewonnen und Benzylessigsäure genannt [8]. Rügheimer stellte sie durch Oxydation von Phenylpropylalkohol dar [9], und Conrad durch Erhitzen von Benzylmalonsäure, $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$ [10].

[1]) Trinius, Ann. Chem. Pharm. **227**, 262. [2]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 254. [3]) Ann. Chem. Pharm. **121**, 375; Erlenmeyer, ibid. **137**, 327. [4]) Zeitschr. Chem. 1865, 111. [5]) Ann. Chem. Pharm. **127**, 329. [6]) Ibid. **137**, 230. [7]) Ibid. **156**, 249. [8]) Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1085; **10**, 758. [9]) Ann. Chem. Pharm. **172**, 122. [10]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 752.

Man hat sie auch unter den Producten der Pankreasfäulniss der Eiweisskörper [1]) und den Fäulnissproducten des Rinderhirns [2]) aufgefunden (§. 473).

Um Hydrozimmtsäure darzustellen, erhitzt man einen Theil Zimmtsäure mit vier Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und etwas amorphem Phosphor eine Stunde am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten löst man die als Kuchen abgeschiedene Säure in Ammoniak, fällt das Filtrat mit Salzsäure und unterwirft die ausgeschiedene Hydrozimmtsäure der Destillation. Was gegen 280° übergeht, ist die fast reine Verbindung, welche nur geringe Mengen eines öligen Körpers enthält [3]).

Hydrozimmtsäure besitzt einen eigenthümlichen Bocksgeruch, schmilzt bei 47·5° und erstarrt beim Erkalten in langen, spröden Nadeln; sie siedet bei 280° und ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, löst sich bei 20° in 168 Theilen Wasser, reichlicher in heissem und scheidet sich beim geringen Abkühlen in öligen Tropfen aus. In Weingeist ist sie leicht löslich und scheidet sich daraus in nicht deutlichen, anscheinend monoklinen Krystallen aus. Ein Gemisch von Hydrozimmtsäure und Phenylessigsäure, welches man bei der Fäulniss von Eiweisskörpern erhält, hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als jede der Säuren für sich. So wird ein solches von 35 Theilen Hydrozimmtsäure und 65 Theilen Phenylessigsäure schon bei 21° flüssig [4]).

Bei der Oxydation der Hydrozimmtsäure bildet sich Benzoësäure, neben etwas Benzaldehyd und einem öligen Körper, der sich nicht mit saurem Natriumsulfit verbindet und wie Salbei riecht. Es wurde nur in geringer Menge erhalten und konnte deshalb nicht näher untersucht werden (Erlenmeyer).

Kaliumhydrocinnamat, $C_9H_9O_2K$, bildet breite, glänzende, leicht lösliche Nadeln.

Calciumhydrocinnamat, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in breiten, glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln oder beim langsamen Verdampfen seiner Lösung in grossen, fast rechtwinkeligen Tafeln.

Baryumhydrocinnamat, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet breite, ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Silberhydrocinnamat, $C_9H_9O_2Ag$, krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen.

Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der neutralen Salze einen isabellfarbigen Niederschlag.

Methylhydrocinnamat, $C_9H_9O_2(CH_3)$, ist eine eigenthümlich riechende, bei 238° bis 239° siedende Flüssigkeit.

[1]) H. und E. Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 107 und 649. [2]) Stöckli, Journ. prakt. Chem. [2] **24**, 17. [3]) Gabriel und Zimmermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1680. [4]) H. Salkowski, ibid. **18**, 321.

Aethylhydrocinnamat, $C_9H_9O_2(C_2H_5)$, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche ananasähnlich, aber zugleich betäubend riecht und bei 247° bis 249° siedet.

Benzylhydrocinnamat, $C_9H_9O_2(CH_2.C_6H_5)$, entsteht beim Erhitzen von Benzylacetat mit Natrium (§. 261):

$$4\begin{array}{l}CH_3\\|\\CO_2.CH_2.C_6H_5\end{array} + Na_2 = 2\begin{array}{l}CH_2.CH_2.C_6H_5\\|\\CO_2.CH_2.C_6H_5\end{array} + 2\begin{array}{l}CH_3\\|\\CO_2Na\end{array} + H_2.$$

Es ist eine angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 290° siedet und von Alkalien sehr schwer verseift wird. Erhitzt man es mit Natrium, so zerfällt es in Toluol und Zimmtsäure, welche daher stets bei der Darstellung des Esters auftreten [1]):

$$\begin{array}{l}CH_2.CH_2.C_6H_5\\|\\CO_2.CH_2.C_6H_5\end{array} = \begin{array}{l}CH{=}CH.C_6H_5\\|\\CO_2H\end{array} + CH_3.C_6H_5.$$

β-Phenylpropionitril oder Hydrocinnamonitril, $C_6H_5.C_2H_4.CN$, bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Oels der Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*); aus 600 kg der in der Blüthezeit gesammelten Pflanze wurden 40 g erhalten, und das Nitril durch fractionirte Destillation daraus rein gewonnen. Es siedet bei 261° und wird durch Schmelzen mit Kali in die Säure verwandelt [2]).

(560) Halogensubstitutionsproducte der Hydrozimmtsäure sind aus den entsprechenden Derivaten der Zimmtsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten worden. Sie riechen der Hydrozimmtsäure ähnlich, aber schwächer [3]).

Chlorhydrozimmtsäuren, $C_6H_4Cl.C_2H_4.CO_2H$.

	Schmelzpunkt
Ortho, Nadeln oder Blätter . . .	96·5°
Meta, schneeweisse Blättchen . .	77° bis 78°
Para, Krystalle	124°

Bromhydrozimmtsäuren, $C_6H_4Br.C_2H_4.CO_2H$.

Ortho, gezahnte Schuppen . . .	97° bis 99°
Meta, kurze dicke Prismen . . .	75°
Para, flache Nadeln	136°

1) Conrad u. Hodgkinson, Ann. Chem. Pharm. **193**, 298. 2) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 520. 3) Gabriel, ibid. **15**, 2291; Gabriel und Herzberg, ibid. **16**, 2036.

Die letztere Verbindung ist direct aus Hydrozimmtsäure erhalten worden [1]).

Jodhydrozimmtsäuren, $C_6H_4J.C_2H_4.CO_2H$.

	Schmelzpunkt
Ortho, Blätter	102° bis 103°
Meta, Blättchen	65° „ 66°
Para, weisse Prismen	140° „ 141°

Paranitrohydrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)C_2H_4.CO_2H$, entsteht, neben der Orthosäure, wenn man Hydrozimmtsäure in gut gekühlter, rauchender Salpetersäure löst [2]). Sie ist kaum in kaltem, sehr schwer in kochendem Wasser löslich, aus dem sie in kleinen, flachen, stark glänzenden Nadeln krystallisirt, während sie sich aus Weingeist in sehr feinen Nadeln ausscheidet, welche bei 163° bis 164° schmelzen [3]). Chromsäurelösung oxydirt sie zu Paranitrobenzoësäure.

Metanitrohydrozimmtsäure ist aus der Metanitroparamidohydrozimmtsäure durch die Diazoreaction erhalten worden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, glänzenden, langen Nadeln und schmilzt bei 117° bis 118° [4]).

Orthonitrohydrozimmtsäure hat man im reinen Zustande aus Orthonitroparamidohydrozimmtsäure gewonnen. Aus heissem Wasser scheidet sie sich in kleinen, gelben, bei 113° schmelzenden Krystallen ab [5]).

Dinitrohydrozimmtsäure, $C_6H_3(NO_2)_2C_2H_4.CO_2H$ (4 : 2 : 1), erhält man am besten, indem man 6 g Hydrozimmtsäure in 60 g kalter, rauchender Schwefelsäure löst und dann 40 g Schwefelsäure zusetzt. Nach dem Erkalten giesst man in kaltes Wasser, aus dem sich die Dinitrosäure nach einiger Zeit ausscheidet. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, derben, gelblichen Nadeln oder kurzen, dicken Prismen, welche bei 126·5° schmelzen [6]).

Paramidohydrozimmtsäure, $C_6H_4(NH_2)C_2H_4.CO_2H$, erhält man durch Eingiessen von einer heissen, ammoniakalischen Lösung der Paranitrohydrozimmtsäure in eine mit Ammoniak übersättigte Lösung der berechneten Menge von Eisenvitriol:

$$C_6H_4(NO_2)C_2H_4.CO_2H + 6FeSO_4 + 12NH_3 + 16H_2O = C_6H_4(NH_2)C_2H_4.CO_2H + 3Fe_2(OH)_6 + 6(NH_4)_2SO_4.$$

Man kocht dann fünf Minuten, filtrirt und dampft auf ein kleines Volum ein, worauf sich die Säure in Krystallkrusten, welche bei 131°

[1]) Glaser und Buchanan, Zeitschr. Chem. 1869, 193; Gabriel und Zimmermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1680. [2]) Buchanan und Glaser, Zeitschr. Chem. 1869, 193. [3]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 132. [4]) Gabriel und Steudemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 842. [5]) Gabriel und Zimmermann, ibid. 13, 1680. [6]) Gabriel u. Zimmermann, loc. cit. u. Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 600.

schmelzen, ausscheidet. Sie bildet unbeständige Metallsalze, während ihre Verbindungen mit Säuren sehr schön krystallisiren (Buchanan und Glaser; Gabriel und Steudemann).

Paramidorthonitrohydrozimmtsäure, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)C_2H_4.CO_2H$, erhielten Gabriel und Zimmermann durch Kochen von Dinitrohydrozimmtsäure mit Ammoniumsulfid. Sie krystallisirt aus Wasser in flachen Nadeln oder breiten Tafeln von der Farbe des Kaliumdichromats und schmilzt bei 137° bis 139°. Ihr Hydrochlorat bildet farblose Krystalle.

Paramidometanitrohydrozimmtsäure erhält man, indem man Paramidohydrozimmtsäure mit Acetanhydrid erhitzt, die gebildete Acetylverbindung nitrirt und das Product durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt. Sie bildet orangerothe, kurze, dicke Kryställchen, welche bei 145° schmelzen (Gabriel und Steudemann).

Metamidohydrozimmtsäure, $C_6H_4(NH_2)C_2H_4.CO_2H$, entsteht durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure und scheidet sich aus warmem Wasser in octoëdrischen oder spitzrhombischen, bei 84° bis 85° schmelzenden Krystallen ab. Ihr Hydrochlorat krystallisirt in Schuppen oder breiten Nadeln (Gabriel und Steudemann).

(561) Hydrocarbostyril, C_9H_9NO, ist das Lactam der Orthamidohydrozimmtsäure und homolog mit Oxindol; es entsteht durch Reduction der Orthonitrohydrozimmtsäure, wobei die Amidosäure sofort die Elemente des Wassers abgiebt:

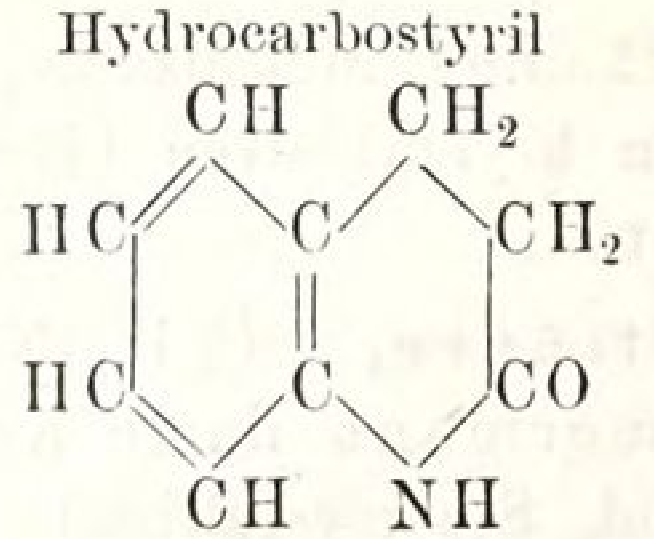
$$C_6H_4\begin{cases} CH_2.CH_2.CO.OH \\ NH_2 \end{cases} = C_6H_4\begin{cases} CH_2-CH_2 \\ \quad\ \ | \\ NH-CO \end{cases} + H_2O.$$

Am besten gewinnt man es aus dem Aethylester der Orthonitrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)C_2H_2.CO_2H$, indem man seine alkoholische Lösung mit Salzsäure sättigt und, unter Vermeidung jeglicher Erwärmung, Zinkstaub zusetzt, bis eine lebhafte Wasserstoffentwickelung eintritt. Wasser scheidet dann reines Hydrocarbostyril aus [1]).

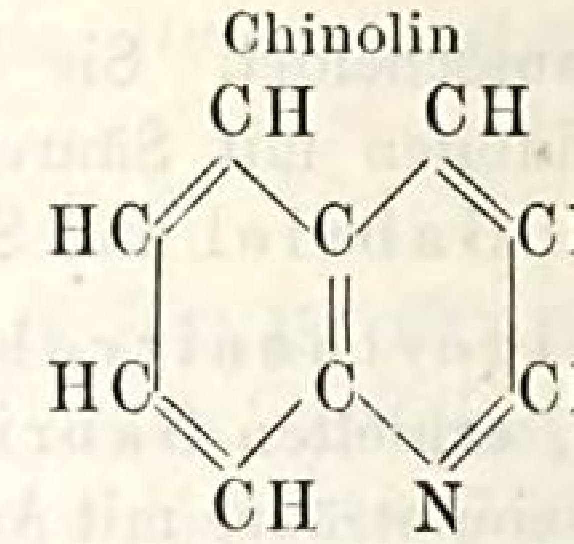
Buchanan und Glaser erhielten es bei der Reduction der rohen Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure [2]), während Gabriel und Zimmermann es aus der reinen Orthonitrosäure darstellten. Es krystallisirt aus Weingeist in Prismen, welche bei 163° schmelzen und leicht in Salzsäure löslich sind. Wie Baeyer fand, wird es von Phosphorchlorid in Dichlorchinolin übergeführt, das sich leicht in Chinolin, C_9H_7N, verwandeln lässt, welche Base aus verschiedenen Alkaloïden durch Erhitzen mit Kali entsteht. Die Constitution dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln dargestellt:

1) Friedländer und Weinberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1423.
2) Loc. cit.; Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 46.

Hydrocarbostyril



Chinolin

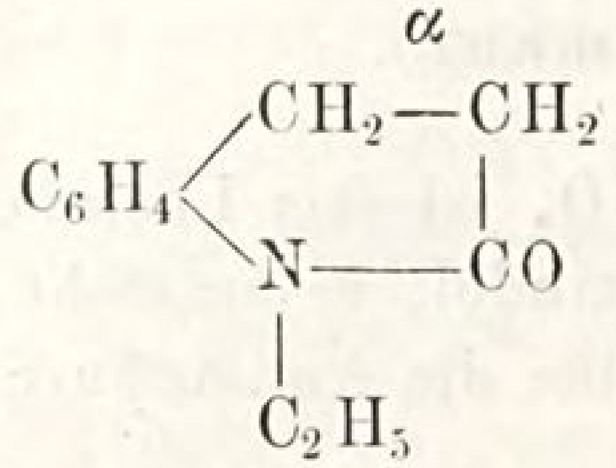


α-Aethylhydrocarbostyril, $C_9H_8(NC_2H_5)O$, entsteht, wenn man Hydrocarbostyril mit Aethyljodid und weingeistigem Kali erhitzt, oder eine alkalische Lösung von Aethylorthonitrozimmtsäure mit Natriumamalgam erwärmt. Es ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche schwach, aber angenehm blumenartig riecht, sich in starker Salzsäure löst und durch Wasser wieder gefällt wird [1]).

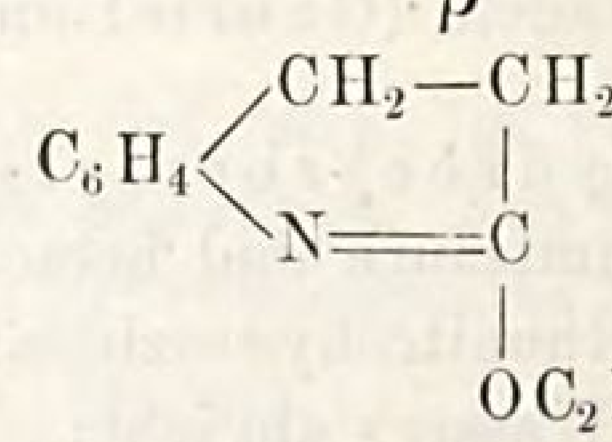
β-Aethylhydrocarbostyril, $C_9H_8N(OC_2H_5)$, bildet sich durch Reduction von Aethylcarbostyril und ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche durchdringend süsslich riecht und von Salzsäure in Alkohol und Hydrocarbostyril zerlegt wird [2]).

Die Isomerie dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln erklärt:

α



β

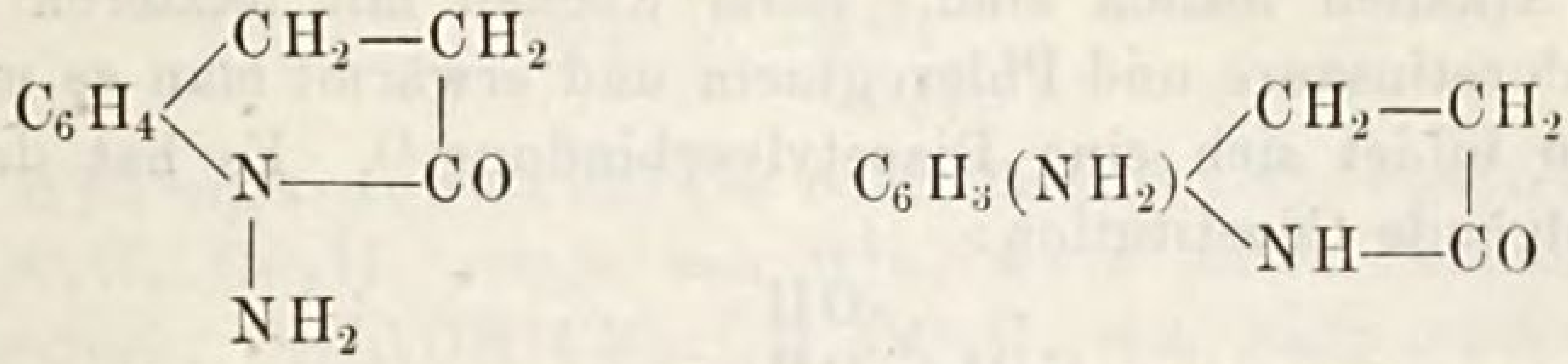


Paramidohydrocarbostyril, $C_9H_8(NH_2)NO$, entsteht durch Reduction der Dinitrohydrozimmtsäure und krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln oder kurzen, dicken Prismen, welche bei 211° schmelzen. Sein Hydrochlorat krystallisirt in feinen, weissen Nadeln (Gabriel und Zimmermann).

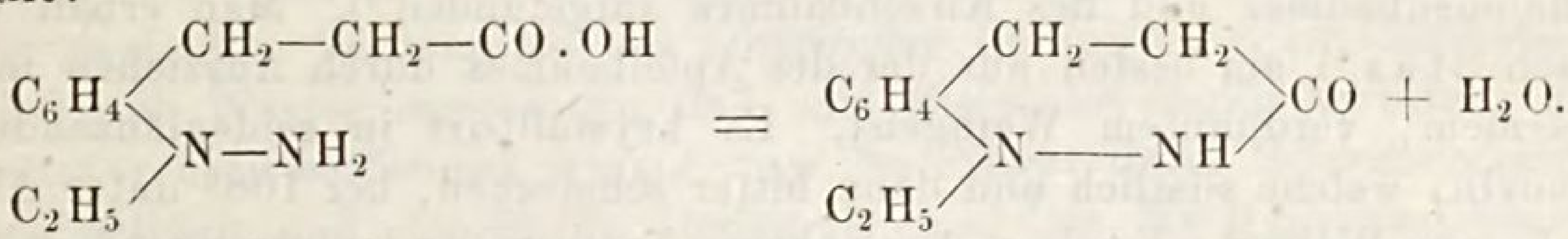
Hydrazinhydrocinnamanhydrid, $C_9H_{10}N_2O$. Dieses Lactam, welches Fischer und Kuzel als Amidohydrocarbostyril bezeichnen, entsteht, wenn man eine alkalische Lösung von Hydrazinsulfonzimmtsäure mit Natriumamalgam behandelt und dann mit Salzsäure erwärmt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Lactam aus, welches aus heissem Wasser in Blättchen krystallisirt, die bei 143° schmelzen. Sein Hydrochlorat krystallisirt in Prismen; versetzt man seine saure Lösung mit Natriumnitrit, so scheidet sich Hydrocarbostyril aus. Erhitzt man das Lactam mit Aethyljodid und Weingeist, so entsteht Aethylamidohydrocarbostyril, $C_9H_9O_2N{-}NH(C_2H_5)$, welches farblose, bei 74° schmelzende Krystalle bildet und eine Base ist, deren Salze leicht löslich sind [3]).

[1]) Friedländer u. Weinberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2103. [2]) Ibid. 15, 1424. [3]) Ann. Chem. Pharm. 221, 282.

Die Isomerie des Lactams mit Paramidohydrocarbostyril wird durch folgende Formeln verdeutlicht:



Aethylhydrocarbazostyril, $C_9H_9O_2N_2(C_2H_5)$. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Aethylamidozimmtsäure entsteht Aethylamidohydrozimmtsäure, welche von Natriumnitrit in saurer Lösung in die Nitrosoverbindung verwandelt wird. Dieselbe wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrozimmtsäure reducirt, welche beim Eindampfen in Wasser und das Lactam zerfällt:



Aethylhydrocarbazostyril krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 165·5⁰ schmelzen und ohne Zersetzung verflüchtigt werden können. Es löst sich in kalter Salzsäure und wird durch Wasser wieder gefällt; erwärmt man es aber mit der Säure, so geht es wieder in die Hydrazinsäure über [1]).

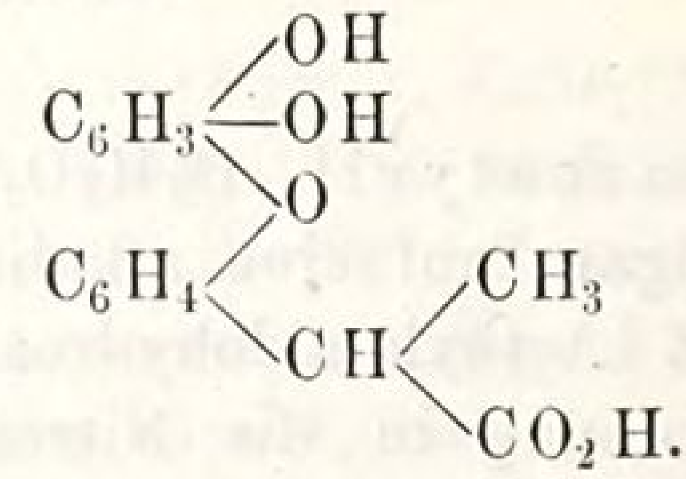
Oxyphenylpropionsäuren, $C_6H_4(OH)C_2H_4.CO_2H$.

(562) Phloretinsäure wurde zuerst durch Kochen des unten erwähnten Phloretins mit Kalilauge erhalten [2]). Ihre Constitution wurde von Trinius ermittelt, welcher sie aus Paramidohydrotropasäure durch die Diazoreaction erhielt und wonach sie Paraoxyhydratropasäure, $C_6H_4(OH)CH(CH_3)CO_2H$, ist [3]). Sie krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen oder wawellitähnlichen Gruppen, ist ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, schmeckt säuerlich zusammenziehend und schmilzt bei 129⁰. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in Kohlendioxid und Phlorol oder β-Aethylphenol (§. 468) und schmilzt man sie mit Aetzkali, so wird sie in Essigsäure und Paraoxybenzoësäure gespalten [4]).

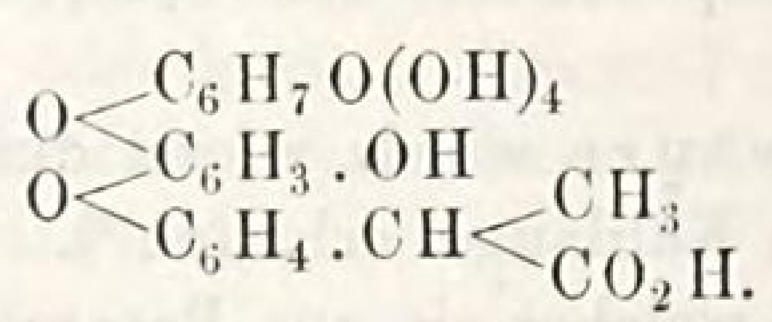
Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$, entsteht beim Kochen von dem unten beschriebenen Phloridzin mit verdünnter Schwefelsäure [5]) und krystallisirt

[1]) Fischer und Kuzel, Ann. Chem. Pharm. **221**, 293. [2]) Hlasiwetz, Journ. prakt. Chem. **67**, 109; **72**, 395; Schiff, Ann. Chem. Pharm. **172**, 356. [3]) Ibid. **227**, 268. [4]) Barth, ibid. **152**, 96; Barth und Schreder, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1259. [5]) Stas, Ann. Chem. Pharm. **30**, 200; Schiff, ibid.; loc. cit.

in kleinen Blättchen, welche bei 180° schmelzen, in Alkohol in jedem Verhältniss, in kaltem Wasser kaum und in kochendem schwer, aber leicht in Alkalien löslich sind. Beim Kochen mit letzteren spaltet es sich in Phloretinsäure und Phloroglucin und erwärmt man es mit Acetylchlorid, so bildet sich eine Diacetylverbindung [1]). Es hat daher nach Schiff folgende Constitution:



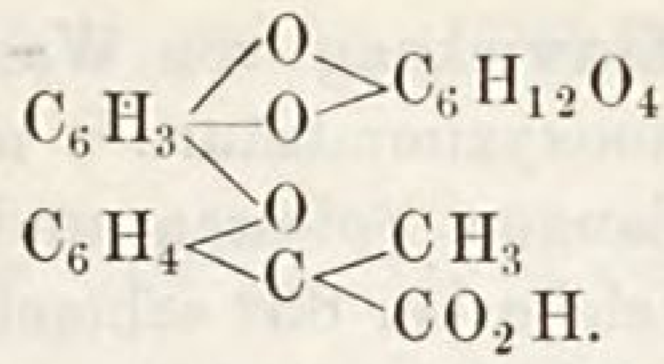
Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$, wurde von Koningk in der Wurzelrinde (φλοιός, Rinde; ῥίζα, Wurzel) des Apfelbaumes, Birnbaumes, Pflaumenbaumes und des Kirschbaumes aufgefunden [2]). Man erhält es nach Stas [3]) am besten aus der des Apfelbaumes durch Ausziehen mit warmem, verdünntem Weingeist. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche süsslich und dann bitter schmecken, bei 108° unter Abgabe von Wasser schmelzen, bei höherer Temperatur erstarren und dann bei 170° bis 171° wieder, unter Bildung von Phloretin und Glykosan schmelzen (Schiff). Es löst sich in 1000 Theilen kalten Wassers und in kochendem in jedem Verhältnisse. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Phloretin und eine Glykose, welche Hesse Phlorose, $C_6H_{12}O_6$, nennt [4]), die aber wie Rennie fand identisch mit Dextrose ist [5]). Es verbindet sich mit Basen und giebt beim Erhitzen mit Acetanhydrid eine Pentacetylverbindung, weshalb es nach Schiff folgende Constitution hat:



Nach Rochleder enthalten die Blätter des Apfelbaumes Isophloridzin [6]); Schiff fand aber, dass dasselbe mit Phloridzin identisch ist [7]).

Glycyphillin, $C_{21}H_{24}O_9$, findet sich in den Blättern von *Smilax glycyphilla*, welche in Australien, wo die Pflanze häufig vorkommt, gegen Scorbut u. s. w. benutzt wird. Es scheidet sich aus wasserhaltigem Aether in Krystallen mit 3 Mol. Wasser und aus wässeriger Lösung in zerbrechlichen, dünnen, vierseitigen Prismen mit $4^1/_2$ Mol. ab, schmeckt süss wie Lakriz und zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Phloretin und Isodulcit [8]), weshalb ihm folgende Constitution zukommt:

1) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **156**, 1. 2) Ibid. **15**, 75 und 258. 3) Ibid. **30**, 192. 4) Ibid. **176**, 114; **192**, 173. 5) Journ. chem. Soc. 1887, **1**, 634. 6) Zeitschr. Chem. 1868, 711. 7) Ann. Chem. Pharm. **229**, 371. 8) Wright und Rennie, Journ. chem. Soc. 1881, **1**, 237; Rennie, Journ. chem. Soc. 1886, **1**, 857.



(563) Hydroparacumarsäure oder Paraoxyhydrozimmtsäure, $C_6H_4(OH)C_2H_4.CO_2H$, wurde von Hlasiwetz durch Behandlung von Paracumarsäure, $C_6H_4(OH)CH{=}CH.CO_2H$, mit Natriumamalgam erhalten[1]), und Buchanan und Glaser stellten sie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Paramidohydrozimmtsäure dar[2]). Am besten erhält man sie aus Paraoxyphenyl-α-amidopropionsäure oder Tyrosin, $C_6H_4(OH)CH_2.CH(NH_2)CO_2H$, von welchem man 6 g mit fünf Liter Wasser fein zerreibt, einige Flocken von faulem Pankreas zusetzt und die Mischung zwei Tage im Brütofen stehen lässt. Man verdampft dann auf ein Zehntel, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Der nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung erhaltene Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und mit Bleizuckerlösung versetzt, um Fettsäuren zu entfernen, worauf man das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und zum Syrup verdampft, aus dem die Hydroparacumorsäure auskrystallisirt[3]). Aus 20 g Tyrosin wurden gegen 12 g derselben erhalten[4]). Man hat sie auch im menschlichen Urin, im Eiter einer jauchigen Peritonitis[5]) und unter den Fäulnissproducten von Fleisch[6]) aufgefunden.

Sie krystallisirt in monoklinen Prismen, welche bei 128° bis 129° schmelzen[7]). Bei weiterer Fäulniss mit Pankreas zerfällt sie in Paraoxyphenylessigsäure, Parakresol und Phenol, und beim Schmelzen mit Kali wird sie in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure gespalten[8]).

Ihre Substitutionsproducte sind von Stöhr untersucht worden, welcher auch fand, dass sie sich gegen Millon's Reagenz ganz wie Tyrosin verhält.

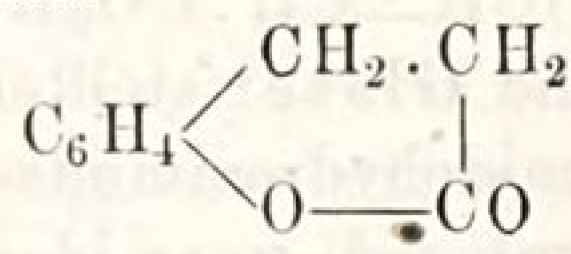
Aethylhydroparacumarat, $C_6H_4(OH)C_2H_4.CO_2.C_2H_5$, ist eine ölige Flüssigkeit, welche genau wie Rhabarberwurzel riecht und vielleicht darin enthalten ist (Stöhr).

Methylhydroparacumarsäure, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_4.CO_2$, erhält man durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Methylparacumarsäure. Sie bildet schöne, federartige Krystalle oder lange, weisse, bei 102° schmelzende Nadeln[9]).

Melilotsäure oder Hydrocumarsäure wurde von Zwenger und Bodenbender im Steinklee (*Melilotus officinalis*) aufgefunden[10])

[1]) Ann. Chem. Pharm. **142**, 358. [2]) Zeitschr. Chem. 1869, 197. [3]) Baumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1451. [4]) Ibid. **13**, 279. [5]) Baumann, Hoppe-Seyler's Zeitschr. **4**, 307. [6]) E. und H. Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 190. [7]) Stöhr, Ann. Chem. Pharm. **225**, 57. [8]) Barth u. Schreder, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1259. [9]) Perkin, Journ. chem. Soc. 1877, **1**, 411; Eigel, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 2527. [10]) Ann. Chem. Pharm. **126**, 262.

und entsteht auch durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Cumarsäure oder Orthooxyzimmtsäure [1]) und Cumarin [2]). Sie krystallisirt aus Wasser in langen Spiessen und aus Benzol in dünnen, durchsichtigen Prismen, welche bei 83° schmelzen und bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid zerfallen, das auch entsteht, wenn man die Säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure zusammenbringt [3]) und folgende Constitution hat:



Es krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 25°, siedet bei 272° und riecht wie Cumarin, in das es beim Erhitzen mit Brom wieder übergeht (Hochstetter).

Wahrscheinlich identisch damit ist Melitolol, $C_9H_8O_2$, welches Phipson durch Destillation des blühenden Steinklees mit Wasser erhielt und das eine, wie die Pflanze riechende, ölige Flüssigkeit ist, welche beim Kochen mit Kalilauge in Melilotsäure übergeht [4]).

Methylmelilotsäure, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_4CO_2H$, erhielt Perkin durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Lösungen von α- und β-Natriummethylcumarat. Sie scheidet sich aus heissem Weingeist in durchsichtigen Krystallen ab, die denen des Glaubersalzes gleichen und bei 92° schmelzen [5]).

Dioxyphenylpropionsäuren, $C_6H_3(OH)_2C_2H_4.CO_2H$.

(564) Hydrokaffeesäure (4:3:1) entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Kaffeesäure, $C_6H_3(OH)_2CH{=}CH.CO_2H$. Sie bildet rhombische, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Ihre Constitution entspricht der der Protocatechusäure; wie diese, giebt sie mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Natriumcarbonat in Dunkelroth übergeht. Sie wird von Bleizucker gefällt und reducirt leicht eine ammoniakalische Silberlösung und Fehling's Lösung [6]).

Die folgenden Aethersäuren sind aus den entsprechenden Derivaten der Kaffeesäure erhalten worden [7]).

	Schmelzpunkt
Hydroferulasäure, $C_6H_3(OH)(OCH_3)C_3H_5O_2$, mikroskopische Tafeln	89° bis 90°
Isohydroferulasäure, $C_6H_3(OCH_3)(OH)C_3H_5O_2$, feine Nadeln	146°

[1]) Herzfeld u. Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 286. [2]) Zwenger, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **5**, 122. [3]) Hochstetter, ibid. **226**, 355. [4]) Compt. rend. **86**, 830. [5]) Journ. chem. Soc. 1881, **1**, 415. [6]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. **142**, 353. [7]) Nagai u. Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 650.

Dimethylhydrokaffeesäure, $C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_5O_2$, feine Nadeln Schmelzpunkt 96⁰ bis 97⁰

Methylenhydrokaffeesäure [1], $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 . C_3H_5O_2$, lange Nadeln 84⁰

Hydroumbellsäure (6 : 2 : 1) entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Umbelliferon, welches das Anhydrid der mit Kaffeesäure isomeren Umbelliferonsäure ist. Sie bildet körnige, in Wasser nicht sehr lösliche Krystalle, welche bei 110⁰ anfangen sich unter Wasserabgabe zu zersetzen. Von Bleizucker wird sie nicht gefällt, sie reducirt aber Silberlösung, sowie Fehling's Lösung und giebt eine grüne Färbung mit Eisenchlorid. Durch schmelzendes Kali wird sie in Resorcin verwandelt [2].

Phenyloxypropionsäuren.

(565) Atrolactinsäure oder α-Phenyl-α-propionsäure, $C_6H_5 . C(CH_3)(OH)CO_2H$, wurde von Wurster und Fittig durch Kochen von α-Bromhydropasäure mit Sodalösung erhalten [3]. Sie entsteht auch durch Oxydation von Hydropasäure mit Kaliumpermanganat [4], und wenn man zu angefeuchtetem, mit Acetophenon übergossenem Kaliumcyanid, unter Abkühlung Salzsäure setzt, wobei sich das Nitril der Säure als ölige Flüssigkeit ausscheidet, welches sich in mehr Salzsäure, unter Bildung der Säure und Abscheidung von Salmiak löst [5].

Atrolactinsäure krystallisirt in breiten Nadeln oder rhombischen Tafeln mit einem halben Molecül Wasser, welches über Schwefelsäure entweicht. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 93⁰ bis 94⁰; sie ist leicht in Wasser löslich und wird beim Kochen mit Barytwasser nicht zersetzt, aber von kochender Salzsäure in Atropasäure und Wasser gespalten.

Ihre Salze sind von Fittig und Wurster untersucht worden.

Aethylatrolactinsäure, $C_6H_5 . C(OC_2H_5)(CH_3)CO_2H$. Das Nitril derselben, $C_6H_5 . C(OC_2H_5)(CH_3)CN$, entsteht, wenn man das durch Einwirkung von Phosphorchlorid erhaltene Dichloräthylbenzol oder Methylphenylmethylendichlorid, $C_6H_5 . CCl_2 . CH_3$, in eine Lösung von Kaliumcyanid in verdünntem Weingeist einträgt. Durch Kochen mit Barytlösung wird es in die Säure verwandelt [6], welche man auch erhält, wenn man Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bromhydropasäure leitet, den Aethylester, $C_6H_5 . CBr(CH_3)CO_2 . C_2H_5$, mit Natriumäthylat behandelt und das Product durch Kochen mit Barytwasser zersetzt [7].

[1]) Lorenz, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 756; Regel, ibid. **20**, 421. [2]) Hlasiwetz und Grabowski, Ann. Chem. Pharm. **139**, 102. [3]) Ibid. **195**, 145. [4]) Ladenburg und Rügheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 374. [5]) Spiegel, ibid. **14**, 235 und 1352. [6]) Ladenburg und Rügheimer, ibid. **13**, 2041. [7]) Rügheimer, ibid. **14**, 446.

Aethylatrolactinsäure ist in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt aus Ligroïn in kleinen Prismen, welche bei 59·5° bis 62° schmelzen und beim Kochen mit Salzsäure in Atropasäure übergehen.

α-Chlorhydropasäure oder *α*-Phenyl-*α*-chlorpropionsäure, $C_6H_5.C(CH_3)Cl.CO_2H$, bildet sich, wenn man Atrolactinsäure in concentrirter Salzsäure löst, wobei sie sich nach einigen Stunden ausscheidet. Aus Petroleumäther erhält man sie in Krystallen, welche bei 73° bis 74° schmelzen und sich bei 110° unter Gasentwickelung zersetzen. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht kein Styrolen [1]).

α-Phenyl-*α*-brompropionsäure oder *α*-Bromhydropasäure, $C_6H_5.CBr(CH_3)CO_2H$, bildet sich durch Vereinigung von Atropasäure, $C_6H_5.C(CO_2H)=CH_2$, mit Bromwasserstoff [2]), wobei zugleich *β*-Bromhydropasäure entsteht (Merling). Rein erhält man sie durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Atrolactinsäure; sie ist leicht in Schwefelkohlenstoff, schwierig in Ligroïn löslich und krystallisirt aus einem Gemisch beider in Tafeln, welche bei 93° bis 94° schmelzen.

α-Phenyl-*α*-amidopropionsäure oder *α*-Amidohydropasäure, $C_6H_5.C(NH_2)(CH_3)CO_2H$. Wenn man das oben erwähnte Nitril mit alkoholischem Ammoniak auf 60° bis 80° erwärmt, so entsteht Phenylamidopropionitril, eine ölige Flüssigkeit. Behandelt man es erst mit kalter, rauchender Salzsäure und erhitzt dann mit verdünnter Salzsäure und Alkohol, so bildet sich das Hydrochlorat der Amidosäure, welches in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Setzt man Ammoniak zu seiner alkoholischen Lösung, so erhält man die freie Säure, welche in Alkohol unlöslich ist und aus ihrer concentrirten wässerigen Lösung in atlasglänzenden, federartig verzweigten Nadeln krystallisirt, welche gegen 260° sublimiren, ohne zu schmelzen. Erhitzt man die wässerige Lösung ihres Hydrochlorats mit Natriumnitrit, so entsteht reine Atrolactinsäure, welche man so leicht in grösserer Menge gewinnen kann [3]).

Dibromatrolactinsäure, $C_6H_5.C(OH)CHBr_2.CO_2H$, bildet sich, wenn man Dibrompyrotraubensäure in zwanzig Theile Schwefelsäure einträgt und Benzol zusetzt, wobei sich die Verbindung allmälig ausscheidet:

$$C_6H_6 + CO\begin{cases}CHBr_2\\CO_2H\end{cases} = C_6H_5.C\begin{cases}CHBr_2\\OH\\CO_2H\end{cases}.$$

Sie ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Chloroform in glänzenden Nadeln und aus Benzol in langen, vierseitigen Prismen, welche bei 167° schmelzen und durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam in Atrolactinsäure übergehen, während sie beim Kochen

1) Merling, Ann. Chem. Pharm. 209, 1. 2) Fittig u. Kast, loc. cit.
3) Tiemann und Köhler, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 1980.

mit Wasser in Kohlendioxid, Bromwasserstoff und Benzoylmethylbromid (§. 499) zerfallen [1]):

$$C_6H_5C(OH)<^{CHBr_2}_{CO_2H} = CO_2 + HBr + C_6H_5.CO.CH_2Br.$$

(566) Tropasäure oder α-Phenyl-β-oxypropionsäure, $C_6H_5.CH(CH_2.OH)CO_2H$. Wenn man die in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*), im Stechapfel (*Datura Strammonium*), im Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*) und in anderen Solanaceae enthaltenen, isomeren Alkaloïde, Atropin und Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, mit Barytwasser kocht, so zerfallen sie in Tropin, $C_8H_{15}NO$ und in Tropasäure [2]), welche auch entsteht, wenn man β-Chlorhydropasäure mit Sodalösung auf 120° bis 130° erhitzt [3]), oder sie mit Potaschelösung kocht [4]).

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in Tafeln, welche bei 117° bis 118° schmelzen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° bleibt sie unverändert, während sie beim längeren Kochen mit Barytwasser in Atropasäure, $C_6H_5.C(CO_2H)=CH_2$, übergeht.

α-Phenyl-β-chlorpropionsäure oder β-Chlorhydropasäure, $C_6H_5.CH(CH_2Cl)CO_2H$, erhielt Ladenburg, indem er Tropasäure mit Phosphorchlorid behandelte und das Product mit Wasser zersetzte [5]), und Spiegel gewann sie durch Erhitzen von Atrolactonitril mit rauchender Salzsäure auf 130°, wobei zunächst Atrolactinsäure entsteht, welche sich in Wasser und Atropasäure spaltet. Letztere verbindet sich dann mit Salzsäure; man erhält die gechlorte Säure daher auch leicht, wenn man Atropasäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° erhitzt (Merling). Sie ist nicht in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Täfelchen, welche bei 87° bis 88° schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Zersetzung verflüchtigen, wobei die Dämpfe die Augen stark angreifen.

α-Phenyl-β-Brompropionsäure, $C_6H_5.CH(CH_2Br)CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Atropasäure mit Bromwasserstoff und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in kleinen, bei 93° bis 94° schmelzenden Prismen (Merling).

α-Phenyl-β-Amidopropionsäure, $C_6H_5.CH.(CH_2.NH_2)CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von kaltem Ammoniak auf die gebromte Säure und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen oder feinen Nadeln, welche bei 169·5° schmelzen.

α-Phenylmilchsäure oder β-Phenyl-α-Propionsäure, $C_6H_5.CH_2.CH(OH)CO_2H$, erhielt Erlenmeyer durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenylacetaldehyd [6]), und Conrad durch

[1]) Böttinger, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1235. [2]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. **138**, 233; Kraut, ibid. **148**, 238; Ladenburg, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 254. [3]) Spiegel, ibid. **14**, 235 und 1352. [4]) Merling, Ann. Chem. Pharm. **209**, 1. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 947. [6]) Ibid. **13**, 303.

Erhitzen von Benzyloxymalonsäure, $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$, auf 160° bis 180° [1]). Sie krystallisirt aus Wasser in grossen, dicken, glänzenden Prismen, welche bei 98° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Ameisensäure und Phenylacetaldehyd zerfallen.

α-Phenyllactonitril, $C_6H_5.CH_2.CH(OH)CN$, entsteht, wenn man frisch bereiteten Phenylacetaldehyd und wasserfreie Blausäure zusammenbringt und krystallisirt in zu Sternen oder Warzen vereinigten, kleinen Nadeln, welche bei 57° bis 58° schmelzen und sich bei 100° unter Abgabe von Blausäure zersetzen.

β-Phenyl-α-Amidopropionsäure oder Phenylalanin, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2)CO_2H$. Das Nitril derselben bildet sich durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf die vorhergehende Verbindung. Durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure geht es in Phenylalanin über [2]), welches sich auch neben anderen Amidosäuren in den Keimen von *Lupinus luteus* vorkommt [3]). Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, verwachsenen Prismen und aus verdünntem Weingeist in atlasglänzenden Blättchen, welche sich beim Erhitzen unter Bildung von Styrolamin (§. 470) zersetzen. Seine Verbindungen mit Säuren und mit Basen krystallisiren gut.

Paranitrophenylalanin, $2\,C_6H_4(NO_2)CH_2.CH(NH_2)CO_2H + 3\,H_2O$, entsteht auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu einer Lösung von Phenylalanin in Schwefelsäure und krystallisirt aus Wasser in sternförmig vereinigten Prismen, welche an der Luft verwittern. Von Chromsäurelösung wird es zu Paranitrobenzoësäure oxydirt.

Paramidophenylalanin, $C_6H_4(NH_2)CH_2.CH(NH_2)CO_2H + H_2O$, erhält man durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, und es entsteht auch, wenn man den Aethylester der Dinitrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)CH{=}C(NO_2)CO_2H$, erst mit Zinn und Salzsäure und dann mit Natriumamalgam und Wasser behandelt [4]). Es krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, spröden Prismen, welche süss schmecken. Sein Hydrochlorat, $C_9H_{12}N_2O_2(HCl)_2$, bildet kleine, glänzende Prismen (Erlenmeyer und Lipp).

(567) Tyrosin, $C_6H_4(OH)CH_2.CH(NH_2)CO_2H$, erhielt Liebig 1846 durch Schmelzen von frisch bereitetem Käse (τυρός) mit Kali [5]). In derselben Weise wird es, neben Leucin, aus anderen Eiweisskörpern, aus Horn, Federn, Haaren erhalten, sowie, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kocht, und bildet sich auch beim Faulen solcher Körper [6]). Es findet sich auch im Thierreiche und im Pflanzen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **209**, 247. [2]) Erlenmeyer u. Lipp, ibid. **219**, 186. [3]) Schulze u. Barbieri, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1785. [4]) Friedländer und Mähly, Ann. Chem. Pharm. **229**, 226. [5]) Ibid. **57**, 127; **62**, 269. [6]) Bopp, ibid. **69**, 20; Hinterberger, ibid. **71**, 74; Leyer und Köller, ibid. **83**, 332; Städeler, ibid. **91**, 12; Müller, Journ. prakt. Chem. **55**, 162 und 447.

reiche, wie in Cochenille [1]), im Flusskrebs, in Spinnen, Raupen und Puppen, aber nicht in den Schmetterlingen, welche nur Leucin enthalten [2]). Mit letzteren kommt es auch in der Leber bei gestörter Function derselben vor [3]). Schulze und Barbieri fanden es, neben Glutaminsäure und Asparaginsäure in Kürbiskeimlingen [4]), und Lippmann erhielt dieselben Verbindungen und Leucin aus Rübenmelasse [5]).

Die Zusammensetzung des Tyrosins wurde von Warren de la Rue und von Hinterberger festgestellt, und seine physikalischen und chemischen Eigenschaften sind zuerst von Strecker [6]) und namentlich von Städeler studirt worden.

Ersterer sprach die Vermuthung aus, „dass das Tyrosin, ähnlich wie Glycocoll und Leucin, einen in verschiedenen Thiersubstanzen vorkommenden Paarling darstellt“.

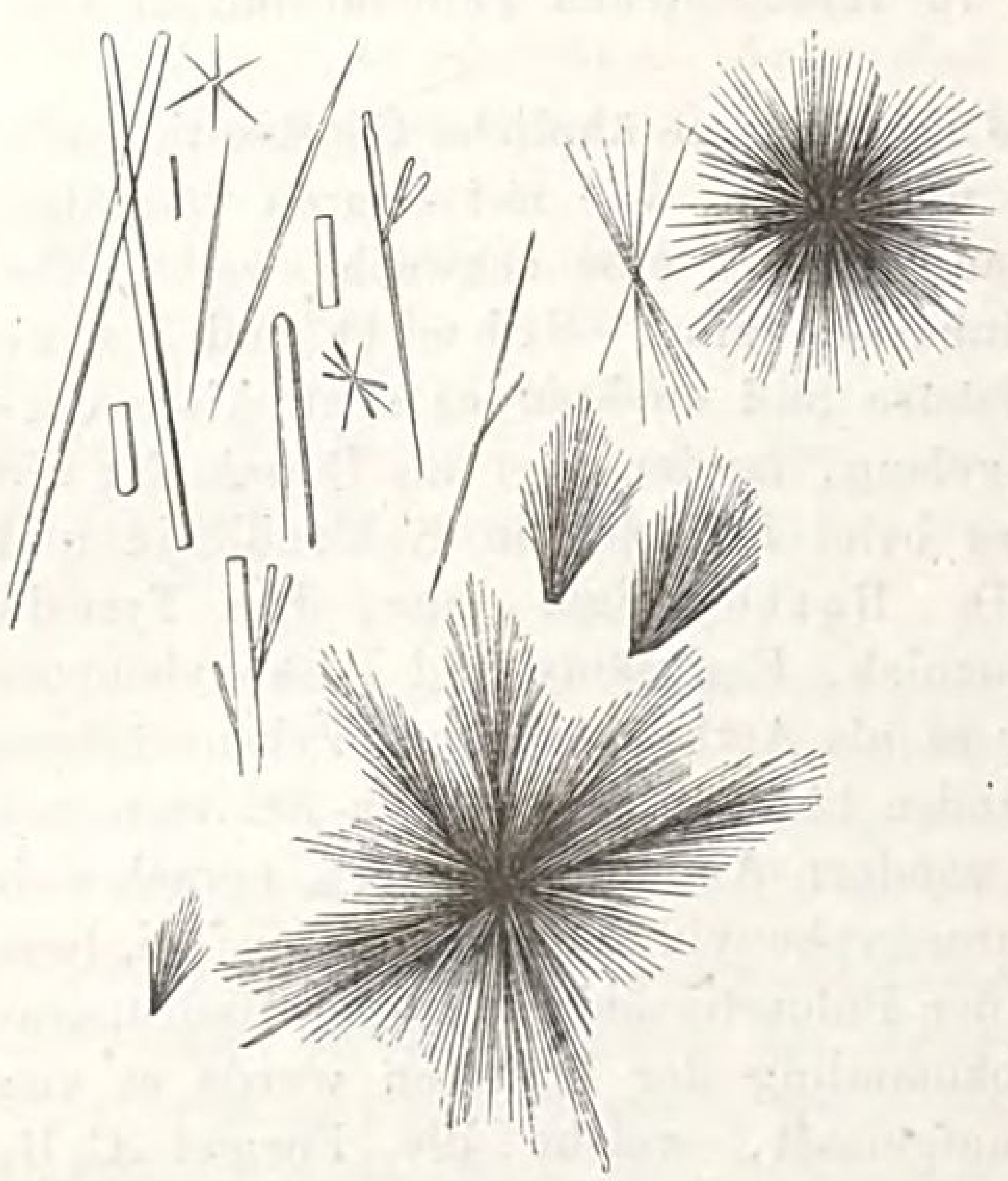
Nach Städeler hat es ohne Zweifel eine ähnliche Constitution wie diese Verbindungen, da es sich mit Basen, wie mit Säuren vereinigt, unterscheidet sich aber von ihnen, dass es eine schwach zweibasische Säure ist, während dieselben einbasisch sind. Schmitt und Nasse hielten es für Aethylamidosalicylsäure und suchten es synthetisch darzustellen, was ihnen aber nicht gelang, fanden aber als Beweis für die Richtigkeit ihrer Ansicht, dass es beim Erhitzen in Kohlendioxid und Aethoxylanilin (§. 123) zerfällt [7]). Barth zeigte dann, dass Tyrosin beim Schmelzen mit Kali in Ammoniak, Essigsäure und Paraoxybenzoësäure gespalten wird, wonach er es als Aethylamidoparaoxybenzoësäure ansah [8]). Als aber Hüfner gefunden hatte, dass es beim Erhitzen mit Jodwasserstoff kein Aethylamin, sondern Ammoniak liefert, sprach sich Barth dahin aus, dass es eine Paraoxyphenylamidopropionsäure sei, liess es aber dahingestellt, ob es von der Phloretinsäure oder der Hydroparacumarsäure abstamme [9]). Als Abkömmling der letzteren wurde es von Beilstein und Kuhlberg aufgefasst, welche die Formel $C_6H_4(OH)C_2H_3(NH_2)CO_2H$, aufstellten, wobei sie die Stellung der Amidogruppe unentschieden liessen [10]). Weder ihnen noch Barth gelang es, Tyrosin künstlich zu erhalten. Ladenburg, welcher von der Ansicht ausging, das Tyrosin sei Aethylenoxyparamidobenzoësäure, $C_6H_4.NH(OC_2H_5)CO_2H$, stellte letztere dar, fand sie aber verschieden von Tyrosin [11]). Dagegen gelang es Erlenmeyer und Lipp letzteres zu erhalten, indem sie eine Lösung der berechneten Menge von Natriumnitrit in eine abgekühlte Lösung von Paramidophenylalanin in verdünnter Schwefelsäure eintrugen, und so seine Constitution sicher feststellten, wonach es Paraoxyphenylalanin oder Paraoxyphenyl-α-amidopropionsäure ist [12]).

Um Tyrosin darzustellen, wendet man, nach Hinterberger und

1) Warren de la Rue, Ann. Chem. Pharm. 64, 36. 2) Frerichs u. Städeler, ibid. 116, 57. 3) Jahresb. Chem. 1856, 702. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 710. 5) Ibid. 17, 2835. 6) Ann. Chem. Pharm. 73, 70. 7) Ibid. 133, 212. 8) Ibid. 136, 111. 9) Ibid. 152, 100. 10) Ibid. 163, 142. 11) Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 129. 12) Ann. Chem. Pharm. 219, 161.

Städeler, Hornspäne an, welche die beste Ausbeute geben, und kocht 6 kg derselben mit 12 kg Schwefelsäure und 60 Liter Wasser während 16 Stunden, wobei man das verdampfte Wasser fortwährend erneuert, neutralisirt dann mit Kalkmilch, filtrirt und kocht den Rückstand noch zweimal mit Wasser aus. Die Lösung wird auf die Hälfte eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und mit Bleiweiss zu einem dünnen Brei angerührt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und concentrirt. Das Tyrosin, welches auskrystallisirt, wird von der dicken Mutterlauge getrennt, aus welcher sich nach Monaten Krystalle von Leucin, nebst etwas Tyrosin ausscheiden. Letzteres bleibt beim Lösen in Weingeist zurück[1]). 100 Thle. Hornspäne liefern 3·6 Thle. Tyrosin und 10 Theile Leucin.

Fig. 21.



Tyrosin krystallisirt in seideglänzenden, gewöhnlich zu Sternen oder Büscheln vereinigten Nadeln (Fig. 21), welche sich in etwa 150 Thle. kochendem und in 2400 Thln. kaltem Wasser lösen (Erlenmeyer und Lipp). In kaltem Weingeist ist es kaum und in Aether nicht löslich. Die Zersetzungen, welche es beim Erhitzen und Schmelzen mit Kali erleidet, sind schon oben angegeben, wie auch, dass es bei der pankreatischen Fäulniss in Hydroparacumarsäure übergeht, welche letztere auch beim Faulen von Eiweissstoffen entsteht, wobei sich jedenfalls zunächst Tyrosin bildet.

Uebergiesst man Tyrosin in einem Schälchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und erwärmt mit der Flamme, so löst es sich mit vorübergehender rother Farbe. Verdünnt man nun mit Wasser und setzt in Wasser aufgeschwemmtes, gefälltes Baryumcarbonat hinzu, um die Säure zu neutralisiren, kocht dann auf, filtrirt und setzt tropfenweise eine Eisenchloridlösung zum Filtrat, so entsteht eine schön violette Färbung, welche durch die gebildete Tyrosinsulfonsäure erzeugt wird[2]).

Wenn man eine möglichst neutrale Lösung von Quecksilbernitrat (Millon's Reagenz) zu einer wässerigen Tyrosinlösung setzt, so lange ein gelbweisser Niederschlag entsteht, und dann zu einem Proberöhrchen voll Wasser einige Tropfen rauchender Salpetersäure giebt, dieses Ge-

[1]) Baeyer, Zeitschr. Chem. 1867, 436. [2]) Piria, Ann. Chem. Pharm. **82**, 251; Städeler, ibid. **116**, 66.

misch tropfenweise dem Niederschlage zufügt und nach Zusatz eines jeden Tropfens aufkocht, so färbt sich die Fällung dunkelroth und wird dichter [1]).

Tyrosin reagirt vollkommen neutral, verbindet sich aber mit Säuren; das Hydrochlorat, $C_9H_{11}NO_3 . ClH + 2 H_2O$, krystallisirt in Schuppen, oder langen, flachen, stark glänzenden Prismen, welche von Wasser zersetzt werden.

(568) Als Phenol und einbasische Säure enthält es zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome. Seine Salze sind hauptsächlich von Städeler untersucht worden.

Löst man Tyrosin in warm gesättigtem Barytwasser auf, so scheidet sich die Verbindung $C_9H_9NO_3Ba + 2 H_2O$ als schwerer, aus prismatischen Krystallen bestehender Niederschlag ab.

Kupfertyrosin, $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$, ist ein höchst charakteristisches Salz und entsteht, wenn man Kupferhydroxid zu einer kochenden wässerigen Lösung von Tyrosin setzt. Aus der prachtvoll blauen Lösung scheiden sich beim Erkalten dunkelblaue, aus monoklinen Prismen bestehende Nädelchen ab, welche unlöslich in Weingeist sind und sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheiden von schwarzem Oxid zersetzen [2]).

Silbertyrosin, $C_9H_{10}NO_3Ag$, erhält man auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mit etwas Ammoniak versetzten kochenden Tyrosinlösung, als sandigen, aus mikroskopischen, kurzen Prismen bestehenden Niederschlag, der ziemlich lichtbeständig ist. Manchmal bildet sich ein ähnlicher Niederschlag, welcher ein halbes Molecül Wasser enthält, wie schon Städeler beobachtete (Erlenmeyer und Lipp).

Fügt man eine gesättigte, ammoniakalische Tyrosinlösung zu Silbernitrat, so bildet sich ein schwerer, amorpher Niederschlag des Salzes $C_9H_9NO_3Ag_2 + H_2O$, welches selbst bei 110° kein Wasser abgiebt und beim stärkeren Erhitzen heftig verpufft.

Nitrotyrosin, $C_9H_{10}(NO_2)NO_3$. Das salpetersaure Salz derselben entsteht durch Auflösen von Tyrosin in Salpetersäure (Strecker). Aus seiner Lösung fällt Ammoniak das Nitrotyrosin, welches in heissem Wasser schwer löslich ist und beim Erkalten in hellgelben Nadeln krystallisirt, die schwach bitter, aber nicht sauer schmecken und sich in Alkalien mit tiefrother Farbe lösen (Städeler).

Dinitrotyrosin, $C_9H_9(NO_2)_2NO_3$, erhält man durch Eindampfen des salpetersauren Nitrotyrosins mit Salpetersäure; es krystallisirt in glänzenden goldgelben Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind, säuerlich, aber nicht bitter schmecken und sich nicht mit Säuren verbinden. Es ist eine starke zweibasische Säure, deren gelbe oder rothe Salze beim Erhitzen verpuffen (Städeler).

[1]) Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. **87**, 124; L. Meyer, ibid. **132**, 156.
[2]) Hofmeister, ibid. **189**, 24.

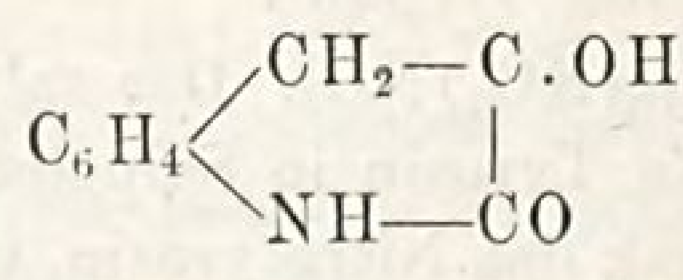
Amidotyrosin, $C_9H_{10}(NH_2)NO_3$, erhielt Beyer durch Reduction des Nitrotyrosins; es ist ein krystallinisches Pulver, das leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich und eine zweisäurige Base ist.

Tyrosinsulfonsäure, $C_9H_{10}NO_3.SO_3H + 2H_2O$, bildet ein stärkemehlartiges, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, welches aus heisser wässeriger Lösung sich in wasserfreien, schwer löslichen Krusten ausscheidet. Eisenchlorid färbt seine wässerige Lösung schön violett (Städeler).

Paraoxy-α-phenylmilchsäure, $C_6H_4(OH)CH_2.CH(OH)CO_2H + H_2O$, bildet sich bei Darstellung des Tyrosins aus Amidophenylalanin, wenn man mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit anwendet. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden und dann bei 144° schmelzen.

Nitrophenyllactylnitrat, $C_6H_4(NO_2)CH_2(CH_2O.NO_2)CO_2H$, entsteht durch Nitriren von α-Phenylmilchsäure und krystallisirt in Nadeln. Bei der Oxydation liefert es Paranitrobenzoësäure, und durch Reduction wird es in Paramido-α-phenylmilchsäure, $C_6H_4(NH_2)CH_2(CH.OH)CO_2H$, verwandelt, welche isomer mit Tyrosin ist. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, welche sauer reagiren und schmecken, bei 188° bis 189° unter Zersetzung schmelzen, sich in Wasser und Weingeist leichter als Tyrosin lösen und nicht Piria's Reaction geben. Ihr Hydrochlorat ist eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

Oxyhydrocarbostyril, $C_9H_9NO_2$. Beim Nitriren der α-Phenylmilchsäure bildet sich auch eine syrupartige Orthoverbindung, welche bei der Reduction Oxyhydrocarbostyril liefert, das aus Weingeist in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt, die beim Erhitzen im Probirröhrchen sublimiren und im Haarröhrchen bei 197° bis 198° schmelzen. Seine Constitution wird durch folgende Formel ausgedrückt (Erlenmeyer und Lipp):



(569) β-Phenylmilchsäure oder β-Phenyl-β-oxypropionsäure, $C_6H_5.CH(OH)CH_2.CO_2H$, erhielt Glaser durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Chlor- oder Bromphenylmilchsäure [1]). Sie entsteht auch beim Kochen von β-Phenyl-β-brompropionsäure mit Wasser [2]) und krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Prismen, welche leicht in kaltem und in jedem Verhältniss in siedendem Wasser löslich sind, bei 93° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen oder Kochen mit Barytlösung in Wasser und Zimmtsäure zerfallen. Ihre Salze sind von Glaser, sowie von Fittig und Kast untersucht worden [3]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 78. [2]) Fittig u. Binder, ibid. **195**, 131. [3]) Ibid. **206**, 26.

β-Phenyl-β-chlorpropionsäure, $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO_2H$, wurde von Glaser durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von β-Phenylmilchsäure erhalten. Sie bildet sich auch, wenn man eine mit Salzsäure gesättigte Lösung von Zimmtsäure in Eisessig längere Zeit stehen lässt [1]). Aus Weingeist krystallisirt sie in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 126° schmelzen und einige Grade höher in Salzsäure und Zimmtsäure zerfallen.

β-Phenyl-β-brompropionsäure, $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$, welche Glaser ähnlich wie die Chlorverbindung darstellte, entsteht auch leicht, wenn man Zimmtsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure mehrere Tage stehen lässt (Fittig und Binder) oder rascher, wenn man sie mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig erwärmt [2]). Sie ist in Weingeist und Aether sehr löslich und zersetzt sich im feuchten Zustande schon beim gelinden Erwärmen. Aus heissem Schwefelkohlenstoff krystallisirt sie in perlmutterglänzenden Blättchen und aus Chloroform in monosymmetrischen Prismen [3]). Wenn man sie mit zehn Theilen Wasser kocht, so bilden sich β-Phenylmilchsäure und Zimmtsäure, neben wenig Styrolen, welches bei Anwendung von Sodalösung das Hauptproduct ist.

β-Phenyl-β-jodpropionsäure, $C_6H_5.CHJ.CH_2.CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf β-Phenylmilchsäure (Glaser) und Zimmtsäure (Fittig und Binder). Sie scheidet sich aus heissem Schwefelkohlenstoff in kleinen glänzenden Krystallen ab, welche unter Zersetzung bei 119° bis 120° schmelzen. Gegen Wasser und Sodalösung verhält sie sich wie die Bromverbindung, nur dass die Bildung von Styrolen vorherrscht.

β-Phenyl-β-amidopropionsäure, $C_6H_5.CH(NH_2)CH_2.CO_2H$, bildet sich, neben Zimmtsäure und Styrolen, wenn man die gebromte Säure in auf 0° abgekühltes Ammoniak einträgt [4]). Sie ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in grossen, monoklinen Prismen [5]), welche bei 120° bis 121° schmelzen. Mit Basen vereinigt sie sich nicht; ihr Hydrochlorat krystallisirt in glänzenden Prismen; beim Kochen mit Salzsäure entstehen Zimmtsäure und Salmiak.

Ketonsäuren, $C_8H_7O.CO_2H$.

(570) Benzoylacetaldehyd, $C_6H_5.CO.CH_2.CHO$. Wenn man zu einer Lösung von Natrium in 20 bis 30 Theilen Alkohol unter Eisabkühlung gleiche Molecüle Acetophenon und Aethylformiat setzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein körnig krystallinischer Niederschlag ab:

[1]) Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 1867. [2]) Anschütz und Kinnicut, ibid. 11, 1221. [3]) Bodewig, ibid. 12, 538. [4]) Posen, Ann. Chem. Pharm. 195, 144. [5]) Calderon, Jahresb. Chem. 1880, 372.

$$C_6H_5.CO.CH_3 + CHO.OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5.CO.CHNa.CHO + 2\,HO.C_2H_5.$$

Löst man ihn in Wasser und setzt Essigsäure zu, so erhält man den Aldehyd als ölige, leicht veränderliche Flüssigkeit, deren weingeistige Lösung von Eisenchlorid intensiv roth gefärbt wird. Mit Kupferacetat erhält man einen hellgrünen, aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag von $(C_9H_7O_2)_2Cu$, welcher sich bald in dunkelgrüne, glitzernde, flache Prismen verwandelt. Fügt man ein Anilinsalz zu der Lösung der Natriumverbindung, so scheidet sich Benzoyläthidenanilin, $C_6H_5.CO.CH_2.CH{=}NC_6H_5$ (s. §. 283) aus, welches in heissem Weingeist leicht löslich ist und daraus in gelben Blättchen oder kurzen, bei 140⁰ bis 141⁰ schmelzenden Prismen krystallisirt. Andere primäre Amidobasen bilden ähnliche Verbindungen [1]).

Benzoylessigsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$, entsteht, wenn man Phenylpropiolsäure in Schwefelsäure löst und die Flüssigkeit nach einigen Stunden auf Eis giesst:

$$C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H.$$

Besser erhält man sie aus ihrem Aethylester, indem man ihn in verdünnter Natronlauge löst, nach 24 Stunden mit Schwefelsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten desselben bleibt die Säure als krystallinische Masse zurück, welche aus Benzol in kleinen Nadeln krystallisirt, die bei 103⁰ bis 104⁰ unter Entwickelung von Kohlendioxid schmelzen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und beim stärkeren Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure in Methylphenylketon und Kohlendioxid zerfallen. Ihre alkoholische oder heisse wässerige Lösung wird von Eisenchlorid schön violett gefärbt [2]).

Aethylbenzoylacetat, $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, erhält man in ähnlicher Weise aus Aethylpropiolat. Synthetisch wurde es in folgender Weise gewonnen. Durch Einwirkung von Silbernitrit auf salzsaures Aethylamidacetat entsteht dessen Nitrit, $NO_2.NH_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$, welches in wasserhellen Prismen krystallisirt, die sich bald unter Bildung von Aethyldiazoacetat, $N_2CH.CO_2.C_2H_5$, zersetzen, das eine goldgelbe, eigenthümlich riechende, flüchtige und explosive Flüssigkeit ist, welche sich mit Benzaldehyd beim Erhitzen in Gegenwart von Toluol unter Entwickelung von Stickstoff zu Aethylbenzoylacetat verbindet [3]):

$$C_6H_5.CHO + \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!\!>\!CH.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + N_2.$$

Eine bessere Ausbeute des Esters erhält man, wenn man gleiche Moleküle alkoholfreien Natriumäthylats und Aethylbenzoats auf dem Wasserbade erhitzt bis sich ein compacter Kuchen gebildet hat, den

[1]) Claisen u. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2191. [2]) Baeyer, ibid. 15, 2705; Baeyer und Perkin, ibid. 16, 2125; Perkin, Journ. chem. Soc. 1884, 1, 170; 1885, 1, 240. [3]) Curtius, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 953; Curtius und Buchner, ibid. 18, 2371.

man mit einem Ueberschuss von Aethylacetat fünfzehn Stunden lang im Rückflusskühler erhitzt, dann Eisessig und Wasser zusetzt, das ausgeschiedene Oel trocknet und unter vermindertem Druck destillirt, wobei zunächst etwas Acetessigester, dann unverändertes Aethylbenzoat und schliesslich der Benzoylessigester übergeht, während eine kleine Menge von Dehydrobenzoylessigsäure zurückbleibt [1]).

Aethylbenzoylacetat entsteht auch leicht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Aethylbenzoat und Aethylacetat [2]).

Es ist eine stark lichtbrechende, angenehm, dem Acetessigester ähnlich riechende Flüssigkeit, welche unter Zersetzung bei 265° bis 270° siedet und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlendioxid, Alkohol und Methylphenylketon zerfällt. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine violettrothe Färbung.

Wie beim Acetessigester lässt sich auch im Aethylbenzolacetat der Wasserstoff des Methylens durch Metalle, Alkoholradicale u. s. w. ersetzen. Behandelt man die alkalische Lösung mit Natriumamalgam, so entsteht β-Phenylmilchsäure.

Natriumäthylbenzoylacetat, $C_6H_5.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$, scheidet sich auf Zusatz auf eine Lösung von Natriumäthylat zum Ester in langen, seideglänzenden Nadeln aus, welche in kaltem Wasser löslich sind, aber beim Kochen zersetzt werden.

Aethylisonitrosobenzoylacetat, $C_6H_5.CO.C(NOH)CO_2.C_2H_5$, bildet sich, wenn man zur alkalischen Lösung Natriumnitrit und dann verdünnte Schwefelsäure setzt. Es krystallisirt aus Weingeist in schönen, langen Nadeln, die bei 120° bis 121° schmelzen und sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen.

Paranitrobenzoylessigsäure, $C_6H_4(NO_2)CO.CH_2.CO_2H$, bildet sich, wenn man Paranitrophenylpropiolsäure in Schwefelsäure von 80 bis 85 Proc. löst und die Lösung 15 Stunden bei 35° bis 40° stehen lässt. Giesst man nun auf Eis, so scheidet sich die Säure aus, welche man in Aether aufnimmt. Sie krystallisirt aus Benzol in mikroskopischen Nadeln und aus warmem Wasser in vierseitigen Tafeln, die bei 135° schmelzen und in Kohlendioxid und Paranitroacetophenon zerfallen, was auch beim Kochen mit Wasser stattfindet. Ihre weingeistige oder warme wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tief rothbraun gefärbt.

Aethylnitrobenzoylacetat, $C_6H_4(NO_2)CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, bildet sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch der Säure und absolutem Alkohol und krystallisirt in gelben Nadeln, oder aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther in durchsichtigen monoklinen Prismen, welche bei 74° bis 76° schmelzen. Seine Natriumverbindung krystallisirt in orangegelben Nadeln, welche höchst bitter schmecken und aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Leitet man Stick-

1) Claisen u. Lowman, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 651. 2) Wislicenus, ibid. 20, 654.

stofftrioxid in die Lösung des Esters, so entsteht die Isonitrosoverbindung $C_6H_4(NO_2)CO.C(NOH)CO_2.C_2H_5$, welche aus Weingeist in farblosen Nadeln krystallisirt und sich in Alkalien, ohne Zersetzung mit tief gelber Farbe löst [1]).

Benzoylacetonitril oder Cyanacetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.CN$, entsteht, wenn man Aethylbenzoylcyanacetat, $C_6H_5.CO.CH(CN)CO_2.C_2H_5$, mit Wasser kocht und bildet in Weingeist und Aether lösliche, bei 80·5⁰ schmelzende Nadeln, deren ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat einen Niederschlag von $C_6H_5.CO.CHAg.CN$ giebt, welcher sich am Lichte rasch verändert. Kocht man es mit concentrirter Kalilauge oder lässt es mit überschüssiger Salzsäure stehen, so zerfällt es in Benzoësäure, Essigsäure und Ammoniak. Sättigt man aber seine alkoholische Lösung bei 0⁰ mit Chlorwasserstoff, so scheidet sich salzsaurer Acetimidoäther, $C_6H_5.CO.CH_2.C(OC_2H_5)NH.ClH$, in schmelzenden Nadeln aus. Der daraus abgeschiedene freie Aether bildet Nadeln oder quadratische Tafeln, welche bei 89·5⁰ schmelzen und beim Erhitzen mit Weingeist und Salzsäure in Aethylbenzoylacetat übergehen [2]).

(571) Alphatoluylameisensäure oder Benzylglyoxylsäure, $C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H$. Wenn man Hippursäure mit Benzaldehyd und Acetanhydrid erhitzt, so entsteht Benzoylamidozimmtsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHO \\ \\ CH_2.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ C.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO_2H \end{array} + H_2O.$$

Dieselbe geht durch weitere Abspaltung von Wasser in das Anhydrid über, welches aus Weingeist in schön gelben, bei 164⁰ bis 165⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 100⁰ die Säure liefert. Dieselbe ist kaum in Wasser löslich und krystallisirt in glänzenden, der Hippursäure ähnlichen Prismen, welche unter Zersetzung bei 225⁰ schmelzen und beim Kochen mit Kalilauge in Benzylglyoxylsäure übergehen [3]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CNH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO_2H \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CO_2H \end{array} + HO.CO.C_6H_5 + NH_3.$$

Man erhält sie auch, wenn man Natrium zu einer Mischung von Aethyloxalat und Aether setzt und Aethylphenylacetat eintropfen lässt,

[1]) Perkin u. Bellenot, Journ. chem. Soc. 1886, 1, 440. [2]) Haller, Compt. rend. **101**, 1270; **104**, 1448. [3]) Plöchl, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2815.

wobei der Aethylester der Phenyloxalessigsäure entsteht, welcher sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in folgender Weise zersetzt[1]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH - CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CO_2.C_2H_5 \end{array} + 2\,H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CO_2H \end{array} + CO_2 + 2\,HO.C_2H_5.$$

Benzylglyoxylsäure ist schwer in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und leicht in Weingeist löslich. Aus Chloroform krystallisirt sie in atlasglänzenden Blättchen, welche unter Entwickelung von Kohlendioxid bei 154^0 bis 155^0 schmelzen. Ihre weingeistige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt, und mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure giebt sie dieselbe Reaction wie Phenylglyoxylsäure[2]). Als Ketonsäure bildet sie Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin; Wasser und Natriumamalgam führen sie in α-Phenylmilchsäure über.

Orthooxybenzylglyoxylsäure, $C_6H_4(OH)CH_2.CO.CO_2H$, wird der vorhergehenden Verbindung ähnlich aus Hippursäure und Salicylaldehyd erhalten. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Nadeln oder Prismen und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in das Anhydrid oder Oxycumarin, wie Plöchl und Wolfram es nennen, über:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CO \\ \qquad\quad | \\ OH \quad CO.OH \end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CO \\ \qquad\quad | \\ O\text{———}CO \end{array}\right. + H_2O.$$

Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen, die bei 152^0 bis 153^0 schmelzen.

Orthooxybenzylglycolsäure oder Salicylmilchsäure, $C_6H_4(OH)CH_2.CH(OH)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die vorhergehende Verbindung und bildet einen in Wasser leicht löslichen Syrup. Ihre Salze aber krystallisiren gut[3]).

Phenylpropenylverbindungen.

(572) Phenylglycerin oder Stycerin, $C_6H_5.CH(OH)CH(OH)CH_2.OH$, erhielt Grimaux aus dem Dibromhydrin durch Erhitzen mit Wasser und etwas Silberacetat auf 150^0 bis 165^0. Es ist eine gummiartige Masse, welche bitter schmeckt, leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich ist und sich beim Erhitzen zersetzt[4]).

[1]) W. Wislicenus, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 589. [2]) E. Erlenmeyer jun., ibid. 19, 2576. [3]) Plöchl und Wolfram, ibid. 18, 1179. [4]) Grimaux, Bull. soc. chim. 20, 120.

Phenylpropenyldibromhydrat oder Stycerindibromhydrin, $C_6H_5 . CHBr . CHBr . CH_2 . OH$, entsteht durch Zusatz von Brom zu einer abgekühlten Lösung von Zimmtalkohol in Chloroform. Es ist leicht in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in Nadeln oder Tafeln, welche bei 74° schmelzen.

Phenylpropenyltribromid oder Stycerintribromhydrin, $C_6H_6 . CHBr . CHBr . CH_2Br$, erhält man durch Vereinigung von Brom mit Cinnylbromid (§. 581) oder wenn man die vorgehende Verbindung wiederholt mit Bromwasserstoff destillirt. Es krystallisirt aus Aether in bei 96·5° schmelzenden Tafeln.

Phenylpropenylacetodibromhydrin, $C_6H_5 . CHBr . CHBr . CH_2 . O . C_2H_3O$, bildet sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Dibromhydrin und krystallisirt aus Aether in schiefen Prismen, welche bei 85° bis 86° schmelzen [1]).

Phenyldioxypropionsäuren.

(573) Phenylglycerinsäure oder Stycerinsäure, $C_6H_5 . CH(OH)CH(OH)CO_2H$, wurde zuerst aus dem unten erwähnten Aethyldibenzoylester durch Erhitzen mit alkoholischem Kali erhalten [2]). Sie bildet sich auch, wenn man α-Phenylchlormilchsäure, $C_6H_5 . CH(OH)CHCl . CO_2H$, mit Natronlauge erwärmt [3]), wobei zugleich Phenylacetaldehyd entsteht (§. 472). Aus Aether, in welchem sie schwer löslich ist, krystallisirt sie in glänzenden, bei 143° bis 144° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen.

Dibenzoylstycerinsäure, $C_6H_5(CH . O . CO . C_6H_5)_2CO_2H$, entsteht beim Erhitzen der Säure mit Benzoylchlorid und krystallisirt aus Benzol in Nädelchen (Lipp).

Aethyldibenzoylstycerat, $C_6H_5(CH . O . CO . C_6H_5)_2CO_2 . C_2H_5$, erhält man durch Einwirkung von Silberbenzoat auf Aethylphenyldibrompropionat in Gegenwart von Toluol, aus welchem es sich beim Verdampfen in sehr schön ausgebildeten, monoklinen Krystallen abscheidet.

Paranitrostycerinsäure, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH(OH)CO_2H$, entsteht, wenn man Paranitrophenylglycidsäure (§. 483) mit verdünnter Schwefelsäure kocht und krystallisirt aus heissem Wasser in verwachsenen Blättchen, welche bei 167° bis 168° schmelzen [4]).

β-Phenyldichlorpropionsäure, $C_6H_5 . CHCl . CHCl . CO_2H$, erhielt Glaser durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Phenylchlormilchsäure, $C_6H_5 . CH(OH)CHCl . CO_2H$ [5]), und Erlen-

[1]) Grimaux, Bull. soc. chim. **20**, 120. [2]) Anschütz und Kinnicut, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1219; **12**, 538. [3]) Lipp, ibid. **16**, 1287. [4]) Lipp, ibid. **19** 2645. [5]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 96.

meyer durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff [1]). Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen, welche unter schwacher Bräunung bei 162^0 bis 164^0 schmelzen, in Wasser unlöslich sind, beim Kochen damit langsam, von Sodalösung aber schon in der Kälte in Kohlendioxid und α-Phenylchloräthylen (§. 483) gespalten wird.

β-Phenyldibrompropionsäure, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf Zimmtsäure [2]), sowie beim Erwärmen von Phenylbrommilchsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure [3]). Um sie darzustellen, löst man Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff und lässt eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zufliessen, wobei sie sich ausscheidet [4]). Sie bildet Blättchen oder monosymmetrische Krystalle, welche leicht in Aether löslich sind, bei 195^0 schmelzen und sich nahe dieser Temperatur leicht zersetzen. Beim Kochen mit Wasser bilden sich Phenylbrommilchsäure, Zimmtsäure, α-Phenylbromäthylen und Kohlendioxid. Dieselbe Zersetzung wird von kalter Sodalösung bewirkt, aber durch überschüssige Soda verzögert [5]).

Durch Einwirkung von Brom auf Hydrozimmtsäure erhielt Glaser eine isomere Säure als schmierige Krystallmasse. Dieselbe zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Phenylacetaldehyd [6]):

$$C_6H_5.CH_2.CBr_2.CO_2H + H_2O = C_6H_5.CH_2.CHO + CO_2 + 2HBr.$$

Ester der Phenyldibrompropionsäure erhält man am besten durch Addition von Brom zu den entsprechenden Zimmtsäureestern. Wie die Säure bilden sie schöne monosymmetrische Krystalle [7]).

	Schmelzpunkt
Methylphenyldibrompropionat, $C_9H_7Br_2O_2(CH_3)$. . .	117^0
Aethylphenyldibrompropionat, $C_9H_7Br_2O_2(C_2H_5)$. . .	69^0
Propylphenyldibrompropionat, $C_9H_7Br_2O_2(C_3H_7)$. . .	23^0

Phenylchloroxypropionsäure oder α-Phenylchlormilchsäure, $C_6H_5.CH(OH)CHCl.CO_2H + H_2O$, bildet sich durch Addition von unterchloriger Säure zu Zimmtsäure [8]). Um sie darzustellen, leitet man Chlor in eine abgekühlte Lösung von Zimmtsäure und Soda, oder man setzt vortheilhafter eine Lösung von Natriumhypochlorit zu einer von Kaliumcinnamat, wobei zugleich α-Phenylchloräthylen entsteht [9]). Sie ist ziemlich leicht in kaltem, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser löslich und krystallisirt in sechsseitigen Blättchen, welche über Schwefelsäure das Krystallwasser abgeben und dann bei 104^0 schmelzen.

Orthonitrophenylchlormilchsäure, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CHCl.CO_2H$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine alkalische Lösung von

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1867. [2]) Schmitt, Ann. Chem. Pharm. **127**, 320. [3]) Glaser, ibid. **147**, 91. [4]) Fittig u. Binder, ibid. **195**, 140. [5]) Fittig und Kast, ibid. **206**, 33. [6]) Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 308. [7]) Anschütz und Kinnicut, loc. cit. [8]) Glaser, Ann. Chem. Pharm. **147**, 79. [9]) Erlenmeyer und Lipp, ibid. **219**, 183.

Orthonitrozimmtsäure und wird aus ihrer Lösung in Benzol durch Ligroïn als krystallinische Masse gefällt, welche bei 119⁰ bis 120⁰ schmilzt und beim Behandeln mit Natriumamalgam oder Natronlauge und Eisenvitriol in Indol (§. 486) übergeht [1].

α-Paranitrophenylchlormilchsäure, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)(CHBr)CO_2H$, wird ebenso aus Paranitrozimmtsäure erhalten und krystallisirt aus Wasser in rhombischen Blättchen, welche bei 165⁰ schmelzen [2]. Ihr Baryumsalz kann mit Wasser ohne Zersetzung gekocht werden.

β-Paranitrophenylchlormilchsäure, $C_6H_4(NO_2)(CHCl)CH(OH)CO_2H$, entsteht durch Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Paranitrophenylglicidsäure und bildet kleine, bei 167⁰ bis 168⁰ schmelzende Krystalle. Kocht man ihr Baryumsalz mit Wasser, so zerfällt es in Kohlendioxid, Baryumchlorid und Paranitrophenylacetaldehyd (§. 472) [3].

α-Phenylbrommilchsäure, $C_6H_5.CH(OH)CHBr.CO_2H + H_2O$, entsteht beim Kochen von Phenyldibrompropionsäure mit Wasser und Addition von unterbromiger Säure zu Zimmtsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen, welche beim Erhitzen ihr Wasser abgeben und dann bei 125⁰ schmelzen [4].

β-Phenylbrommilchsäure, $C_6H_5.CHBr.CH(OH)CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Stycerinsäure und ist nicht näher beschrieben [5].

α-Phenyljodmilchsäure, $C_6H_5.CH(OH).CHJ.CO_2H$, entsteht, wenn man Zimmtsäure mit einer wässerigen Chlorjodlösung zusammenbringt. Sie scheidet sich aus Benzol in grossen Krystallen ab, welche bei 137⁰ bis 139⁰ unter Zersetzung schmelzen [6].

(574) Phenylglycidsäure, $C_6H_5.C_2H_2O.CO_2H$, entsteht, wenn man α-Phenylchlormilchsäure oder die entsprechende Bromverbindung mit alkoholischem Kali behandelt (Glaser):

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ CO_2H.CHBr \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5.CH\diagdown \\ |\quad\ \ >O. \\ CO_2H.CH\diagup \end{array}$$

Säuren fällen sie als ölige Flüssigkeit, welche bei 0⁰ zu glänzenden Flitterchen erstarrt und schon bei gewöhnlicher Temperatur in Phenylacetaldehyd und Kohlendioxid zerfällt (Erlenmeyer).

Orthonitrophenylglycidsäure, $C_6H_4(NO_2)C_2H_2O.CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Orthonitrophenylmilchsäure [7], sowie, wenn man letztere mit Sodalösung kocht [8]. Sie

[1] Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2261. [2] Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **163**, 42. [3] Lipp, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2646. [4] Glaser, Ann. Chem Pharm. **147**, 84; Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 310; **15**, 2159. [5] Lipp, ibid. **16**, 1290. [6] Erlenmeyer u. Rosenhek, ibid. **19**, 2464. [7] Baeyer, ibid. **13**, 2262. [8] Lipp, ibid. 2649.

krystallisirt in flachen Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 110°, wobei sie zum Theil in Indigoblau übergeht (Baeyer).

Paranitrophenylglycidsäure erhielt Erlenmeyer als Nebenproduct bei der Darstellung der Paranitrochlorphenylmilchsäure; sie entsteht auch durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf letztere und krystallisirt in prächtig atlasglänzenden Blättchen, welche unter vollständiger Zersetzung bei 186° bis 188° schmelzen. Mit Salzsäure verbindet sie sich zu β-Paranitrophenylchlormilchsäure [1]).

Atroglycerinsäure, $C_6H_5.C(OH)(CH_2.OH)CO_2H$, bildet sich, neben Acetophenon, wenn man α-Phenyldibrompropionsäure mit Sodalösung in der Kälte behandelt [2]), oder ihr Nitril mit Salzsäure zersetzt [3]). Aus heissem Wasser scheidet sie sich in kleinen, zu Warzen vereinigten Krystallen ab, welche bei 146° schmelzen.

Atroglyceronitril, $C_6H_5.C(OH)(CH_2.OH)CN$, entsteht durch Vereinigung von Blausäure mit Benzoylmethylalkohol, $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ und krystallisirt aus Aether in langen, dicken Nadeln.

α-Phenyldibrompropionsäure oder Dibromhydratropasäure, $C_6H_5.CBr(CH_2Br)CO_2H$, erhält man durch Mischen von Brom und Atropasäure in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff, woraus sie sich in langen, seideglänzenden Nadeln abscheidet, während sie aus heissem Chloroform in kleinen, zu Drusen vereinigten Spiessen krystallisirt, welche bei 115° bis 116° schmelzen. Bei Kochen mit Wasser zerfällt sie in Kohlendioxid, Bromwasserstoff und Acetophenon [4]). Die Bildung des letzteren ist analog der des Phenylacetaldehyds aus Phenylbrommilchsäure, indem sich zunächst der Alkohol, $C_6H_5.C(OH){=}CH_2$, bildet, welcher sich dann in das Keton umsetzt [5]).

Phenylpropylen, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_3$.

(575) Dieser Kohlenwasserstoff, welcher auch Allylbenzol genannt wird, bildet sich in kleiner Menge, neben Phenylpropylalkohol, durch Einwirkung von Natriumamalgam und warmen Wasser auf Cinnylalkohol, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.OH$ [6]), sowie, neben Toluol und wahrscheinlich Aethyljodid, wenn man den Alkohol mit Jodwasserstoff auf 180° bis 200° erhitzt:

1) $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.OH + 2HJ = C_6H_5.CH{=}CH.CH_3 + H_2O + J_2$.
2) $C_6H_5.CH{=}CH.CH_3 + 3HJ = C_6H_5.CH_3 + CH_3.CH_2J + J_2$.

[1]) Lipp, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2643. [2]) Fittig u. Kast, Ann. Chem. Pharm. **206**, 29. [3]) Plöchl u. Blümlein, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1290. [4]) Fittig u. Wurster, Ann. Chem. Pharm. **195**, 159. [5]) Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 309. [6]) Fittig und Krügener, ibid. **6**, 214; Rügheimer, Ann. Chem. Pharm. **172**, 122.

Phenylpropylen entsteht auch beim Erhitzen von Phenylcrotonsäure, $C_6H_5.CH=C(CH_3)CO_2H$, oder besser, wenn man sie mit Bromwasserstoff verbindet und das Product mit Soda zersetzt [1]). Ferner bildet es sich bei der Destillation von secundärem Phenylpropylbromid [2]) und Einwirkung von alkoholischem Kali auf secundäres Phenylpropylchlorid [3]), sowie auch durch Behandlung von Aethylphenylcarbinol mit Phosphorpentachlorid [4]).

Es ist eine stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 174° bis 175° siedet und bei 15° das specif. Gewicht 0·9180 hat. Beim Kochen mit Natrium verwandelt es sich in eine polymere Modification, welche über 330° siedet und wahrscheinlich dem Distyrolen entspricht (Errera).

Durch Erhitzen von Benzol mit Zinkstaub und Allyljodid erhielt Chojnacki einen isomeren Kohlenwasserstoff, welcher bei 155° siedet [5]) und wohl das eigentliche Allylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH=CH_2$, ist.

Phenylpropylenbromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$, entsteht durch Vereinigung des Kohlenwasserstoffes mit Brom [6]) und ist auch aus Propylbenzol erhalten worden (§. 555). Es krystallisirt aus Weingeist in langen, bei 66·5° schmelzenden Nadeln.

Phenylnitropropylen, $C_6H_5.CH=C(NO_2)CH_3$, entsteht, neben harzigen Producten und Benzamid, wenn man Benzaldehyd mit Nitroäthan und Zinkchlorid auf 130° bis 140° erhitzt. Es krystallisirt aus Petroleumäther in gelben, glänzenden Nadeln oder durchsichtigen Prismen, welche bei 64° schmelzen und mit Wasserdampf leicht flüchtig sind; der Dampf riecht wie Muscatnuss. Mit Brom vereinigt es sich zu dem Dibromid, $C_6H_5.CHBr.CBr(NO_2)CH_3$, welches in durchsichtigen, glänzenden, bei 77° bis 78·5° schmelzenden Prismen krystallisirt. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in die folgenden Verbindungen, welche sich durch Weingeist leicht trennen lassen.

Orthonitrophenylnitropropylen, $C_6H_4(NO_2)CH=C(NO_2)CH_3$, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in hellgelben, bei 76° bis 77° schmelzenden Blättchen. Bei der Oxydation liefert es Orthonitrobenzoësäure.

Paranitrophenylnitropropylen bildet gelbe, in Weingeist schwer lösliche Nadeln, welche bei 114° bis 115° schmelzen und mit Kaliumpermanganat oxydirt in Paranitrobenzoësäure übergehen [7]).

(576) Anol oder Allylphenol, $C_3H_5.C_6H_4.OH$, erhielt Ladenburg durch Erhitzen seines Methyläthers oder des Anethols mit Aetzkali auf 200° bis 230°. Es krystallisirt in Blättchen, welche bei 93° schmelzen,

1) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 617. 2) Perkin, Journ. chem. Soc. 1877, 2, 660. 3) Radziszewski, Jahresber. Chem. 1874, 393. 4) Errera, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, Ref. 149. 5) Compt. rend. 76, 1413. 6) Rügheimer, Radziszewski, Perkin, loc. cit. 7) Priebs, Ann. Chem. Pharm. 225, 319.

sich an der Luft gelb färben und in ein braunes Oel verwandeln. Diese Veränderung erleidet es auch zum Theil bei der Destillation, selbst in einer Atmosphäre von Kohlendioxid, sowie beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Bei seiner Darstellung wird es zum Theil zu Paraoxybenzoësäure oxydirt [1]).

Anethol, $C_3H_5 . C_6H_4(OCH_3)$, findet sich, neben mehr oder weniger eines Terpens, $C_{10}H_{16}$, im Oele der ätherischen Samen von *Anethum Foeniculum*, *Pimpinella Anisum*, *Artemisia Dracunculus* und *Illicium anisatum* und scheidet sich daraus beim Abkühlen in Blättchen ab [2]). Perkin, welcher es Parallylanisol nennt, erhielt es durch Erhitzen von Methylparaoxyphenylcrotonsäure [3]):

$$C_6H_4{<}^{OCH_3}_{CH{=}CH.CH_2.CO_2H} = C_6H_4{<}^{OCH_3}_{CH{=}CH.CH_3} + CO_2.$$

Es riecht angenehmer, aber schwächer als Anisöl, schmilzt bei 21°, siedet bei 232° und hat bei 28° das specif. Gewicht 0·989. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure liefert es Methyljodid, während das zugleich gebildete Anol sich verharzt [4]). Von Chromsäurelösung wird es zu Anissäure und Essigsäure oxydirt. Erwärmt man es mit Phosphorchlorid, so entsteht Chloranethol, $C_6H_4(OCH_3)C_3H_4Cl$, welches bei 258° siedet und beim längeren Kochen mit alkoholischem Kali in Allylenphenylmethyläther, $C_6H_4(OCH_3)C{\equiv}C.CH_3$, übergeht, der eine schwache, aber angenehm riechende, bei 240° siedende Flüssigkeit ist (Ladenburg).

Anethol verwandelt sich leicht in polymere Modificationen.

Metanethol, $(C_{10}H_{12}O)_n$, entsteht beim Erhitzen von Anethol mit Zinkchlorid [5]) und krystallisirt aus Eisessig oder Aether in sehr dünnen Nadeln, welche bei 132° schmelzen. Es fängt schon bei 115° an zu sublimiren, ist aber nur mit überhitztem Wasserdampf flüchtig und siedet erst über 300° unter Zersetzung. Von Brom wird es unter Entwickelung von Bromwasserstoff angegriffen [6]).

Anisoïn, $(C_{10}H_{02}O)_n$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure (Cahours), von Antimontrichlorid oder Zinntetrachlorid (Gerhardt), sowie von Benzoylchlorid [7]) oder einer Lösung von Jod in Kaliumjodid [8]) auf Anethol. Es krystallisirt aus Aether in kleinen Nadeln, welche bei 140° bis 145° schmelzen. Bei der Destillation spaltet es sich in Isanethol und flüchtiges Metanethol, welches eine Flüssigkeit ist, die bei 232·5° siedet und bei 18° das specif. Gewicht 0·9706 hat. Von Schwefelsäure wird es wieder in Anisoïn übergeführt.

Isanethol ist eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, welche bei 380° un-

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 87. [2]) Cahours, ibid. **41**, 75; Laurent, ibid. **44**, 313; Gerhardt, ibid. **44**, 318; **52**, 401. [3]) Journ. chem. Soc. 1877, 2, 669. [4]) Ladenburg u. Leverkus, Ann. Chem. Pharm. **141**, 260. [5]) Gerhardt, Journ. prakt. Chem. **36**, 167. [6]) Perrenond, Ann. Chem. Pharm. **187**, 63. [7]) Kraut u. Uelsmann, Journ. prakt. Chem. **77**, 490. [8]) Rhodius, Ann. Chem. Pharm. **65**, 230.

verändert bleibt, und beim Schütteln mit Schwefelsäure wieder in Anisoïn übergeht [1]).

(577) Eugenol, $CH_3O.C_6H_3(OH)C_3H_5$, bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles der Gewürznelken (*Eugenia caryophyllata*), des Nelkenpfeffers oder Pimentes (*Eugenia Pimenta*) [2]), der Blätter des Zimmtbaumes (*Cinnamomum zeylanicum*) [3]), der Canellarinde (*Canella alba*) [4]) und wahrscheinlich auch des brasilianischen Nelkenzimmt (*Dycipellium caryophyllatum*) [5]) und kommt auch in dem der Blätter von *Illicium religiosum* vor (§. 579).

Bonastre fand, dass Nelkenöl und Pimentöl mit Basen krystallinische Verbindungen bilden, worauf Dumas das erstere analysirte und die Formel $C_{40}H_{52}O_5$ aufstellte [6]). Liebig und Ettling aber fanden, dass es ein Gemisch eines Terpens, $C_{10}H_{10}$, mit einem Körper ist, welches sich mit Basen verbindet, und den sie Nelkensäure nannten [7]). Dieselbe, welche auch als Eugensäure bezeichnet wurde, hat man dann später als ein Phenol erkannt. Eugenol entsteht auch durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Coniferylalkohol [8]) (§. 582).

Um es aus Nelkenöl abzuscheiden, schüttelt man drei Theile mit einer Lösung von einem Theile Kali in zehn Theilen Wasser, entfernt das nicht gelöste Terpen, scheidet aus der alkalischen Lösung das Eugenol mit Salzsäure ab, wäscht es mit Wasser und rectificirt es [9]). Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt, den charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack der Gewürznelken hat, bei 247·5° unter schwacher Zersetzung siedet und bei 0° das specif. Gewicht 1·0799 und bei 18° 1·063 hat. Es wirkt stärker antiseptisch als Phenol und kann in getheilten Gaben von 3 g innerhalb zwölf Stunden gegeben werden, ohne nennenswerthe Störungen zu verursachen. Grössere Gaben erzeugen Schwindel und Rausch. Im Harn findet es sich als Eugenolschwefelsäure, welche sich leicht unter Freiwerden von Eugenol zersetzt [10]). Die weingeistige Lösung des letzteren wird von Eisenchlorid blau gefärbt; es reducirt nicht Fehling's Lösung, aber ammoniakalische Silberlösung, und bringt man es mit trockenem Silberoxid zusammen, so entzündet es sich und verbrennt unter Funkensprühen [11]). Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure und Chromsäurelösung zu Essigsäure und Kohlendioxid [12]), während Kaliumpermanganat es in Vanillin verwan-

1) Kraut und Schlun, Jahresb. Chem. 1863, 552. 2) Bonastre, Ann. chim. phys. 35, 274. 3) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 95, 103; Schaer, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2624. 4) Wöhler, ibid. 47, 234. 5) Gmelin's Organ. Chem. 4, 200. 6) Ann. Chem. Pharm. 9, 65. 7) Ibid. 9, 68. 8) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 418. 9) Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 1866, 430; Wassermann, Ann. Chem. Pharm. 179, 369. 10) De Regibus, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, Ref. 435. 11) Böttger, Journ. prakt. Chem. 76, 241. 12) Wassermann, Ann. Chem. Pharm. 179, 372.

delt [1]). Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Protocatechusäure [2]), und erhitzt man es mit Jodwasserstoff, so wird es, unter Bildung von Methyljodid verharzt [3]).

Seine Salze sind, ausser von Bonastre, auch von Brüning [4]), und Williams [5]) untersucht worden.

Methyleugenol, $C_3H_5 . C_6H_3(OCH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumeugenat [6]) und ist eine Flüssigkeit, welche bei 244⁰ bis 245⁰ siedet [7]) und von Kaliumdichromat und Eisessig zu Dimethylprotocatechusäure oxydirt wird.

Aethyleugenol, $C_3H_5 . C_6H_3(OCH_3)OC_2H_5$, bildet sich beim Erhitzen von Eugenol mit Kalilauge und Aethylbromid [8]). Es ist eine aromatisch, entfernt an Nelken erinnernd riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 254⁰ siedet und bei der Destillation zum Theil in eine polymere Modification übergeht, die aus Weingeist in Blättchen krystallisirt, welche bei 125⁰ schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Chromsäurelösung oxydirt es zu Methyläthylprotocatechusäure und Essigsäure.

Cahours hat noch folgende Eugenoläther dargestellt [9]):

	Siedepunkt
Isopropyleugenol, $C_9H_8(OCH_3)OCH(CH_3)_2$	252 bis 254⁰
Propyleugenol, $C_9H_8(OCH_3)OC_3H_7$	263 bis 265⁰
Isobutyleugenol, $C_9H_8(OCH_3)OC_4H_9$	272 bis 274⁰
Amyleugenol, $C_9H_8(OCH_3)OC_5H_{11}$	283 bis 285⁰
Hexyleugenol, $C_9H_8(OCH_3)OC_6H_{13}$	296 bis 300⁰
Allyleugenol, $C_9H_8(OCH_3)OC_3H_5$	267 bis 270⁰

	Schmelzpunkt
Aethyleneugenol, $(CH_3OC_9H_8O)_2C_2H_4$, Prismen . . .	89⁰
Propyleneugenol, $(CH_3OC_9H_8O)_2C_2H_3 . CH_3$, Nadeln .	56 bis 58⁰
Trimethyleneugenol, $(CH_3OC_9H_8O)_2C_3H_6$, rhomb. Prismen	82·5⁰

Acetyleugenol, $C_9H_8(OCH_3)O.CO.CH_3$, entsteht beim Kochen von Eugenol mit Acetanhydrid und ist eine krystallinische Masse, welche bei 30⁰ bis 31⁰ schmilzt, bei 270⁰ siedet und von Kaliumpermanganat zu Acetalphahomovanillinsäure oxydirt wird (§. 480) [10]).

Benzoyleugenol, $C_9H_8(OCH_3)O.CO.C_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Eugenol mit Benzoylchlorid [11]) und krystallisirt beim lang-

[1]) Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 273. [2]) Hlasiwetz und Grabowsky, Ann. Chem. Pharm. 139, 96. [3]) Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 1866, 430. [4]) Ann. Chem. Pharm. 104, 204. [5]) Ibid. 107, 241. [6]) Gräbe und Borgmann, ibid. 158, 282. [7]) Matsmoto, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 123. [8]) Cahours, Compt. rend. 46, 220; Wassermann, Ann. Chem. Pharm. 179, 375. [9]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 237; Jahresb. Chem. 1877, 580. [10]) Nagai und Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 201. [11]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 108, 321.

samen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in grossen, durchsichtigen, glasglänzenden, monosymmetrischen Prismen, welche bei 69° bis 70° schmelzen. Von Chromsäure wird es zu Benzoylvanillinsäure oxydirt (§. 388) [1]).

Eugenolglycolsäure, $C_9H_6(OCH_3)OCH_2.CO_2H$, bildet sich beim Verdampfen eines Gemisches von Eugenol, Chloressigsäure und Natronlauge und krystallisirt aus heissem Wasser in langen, prächtig seideglänzenden Nadeln, welche bei 80° bis 81° schmelzen [2]).

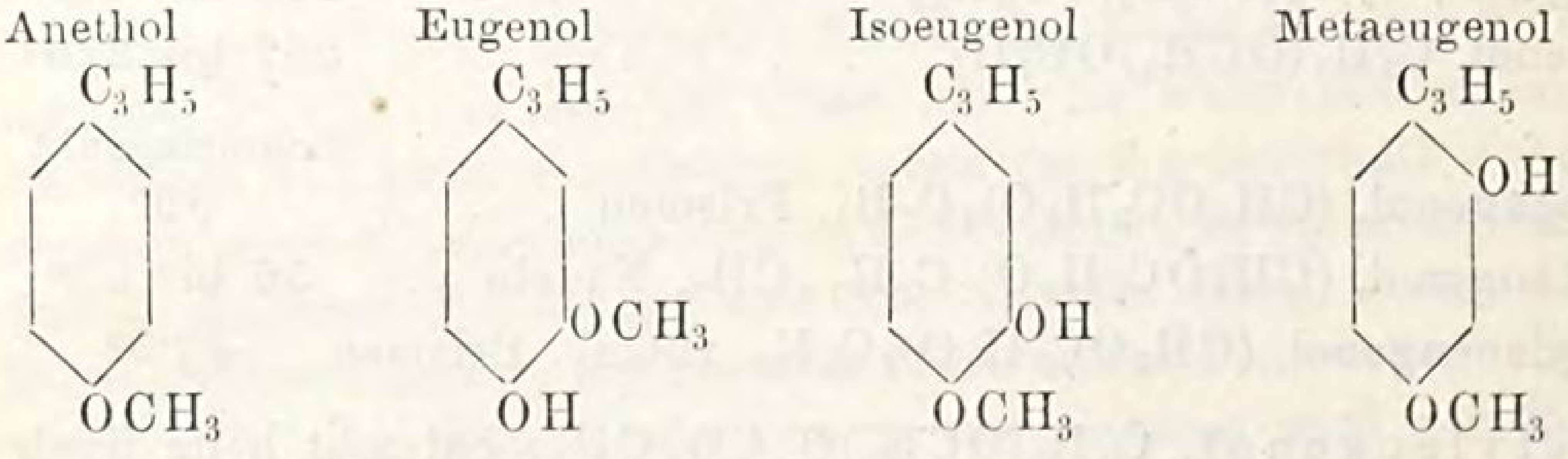
Isoeugenol, $CH_3O.C_6H_3(OH)C_3H_5$, entsteht beim Erhitzen von Homoferulasäure, $C_9H_7(OH)(OCH_3)CO_2H$, in einem Strom von Kohlendioxid und ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Eugenols erinnert, aber doch scharf davon abweicht. Es siedet bei 258° bis 262° und hat bei 16° das specif. Gewicht 1·080; seine weingeistige Lösung wird von Eisenchlorid hellgrün gefärbt.

Benzoylisoeugenol bildet Krystalle, welche bei 159° bis 160° schmelzen [3]).

(578) Metaeugenol oder Allylresorcinmethyläther entsteht, wenn man Methyl-β-Methylumbellsäure, $C_6H_3(OH)O(CH_3)C(CH_3)=CH.CO_2H$, vorsichtig erhitzt und ist eine dicke, angenehm riechende, bei 245° bis 250° siedende Flüssigkeit, welche sich in Natronlauge, aber nicht in Soda löst [4]).

Den hier beschriebenen Phenoläthern kommt folgende Constitution zu:

Anethol Eugenol Isoeugenol Metaeugenol



Olivil, $C_{14}H_{18}O_5$, ist der krystallinische Bestandtheil des Harzes des wilden Olivenbaumes (§. 384), welches beim Erhitzen, unter Entwickelung dicker Dämpfe, einen angenehmen an Benzoë und Gewürznelken erinnernden Geruch verbreitet, und in Italien zum Räuchern von Krankenzimmern benutzt wird. Um daraus das Olivil zu erhalten, zieht man es erst mit Aether aus und behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol. Das sich beim Erkalten ausscheidende Olivil wird mit kaltem, verdünntem Weingeist gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weisse, nadelförmige Prismen, welche geruchlos sind und bittersüsslich schmecken, bei 120° schmelzen und zu einer amorphen Masse

[1]) Tiemann u. Kraaz, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2067. [2]) Saarbach, Journ. prakt. Chem. [2] **21**, 158. [3]) Tiemann und Kraaz, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2064. [4]) Pechmann und Cohen, ibid. **17**, 2132.

erstarren, welche beim Zerreiben ein äusserst elektrisches Pulver bildet und schon bei 70° schmilzt, beim Umkrystallisiren aus Weingeist aber wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt annimmt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in zu Sternen vereinigten Prismen, welche ein Molecül Wasser enthalten. Es ist leicht in Alkalien löslich und scheidet aus Goldchlorid und Silbernitrat die Metalle ab. Bei der trockenen Destillation liefert es eine ölige Flüssigkeit, welcher Sobrero den Namen Pyrolivilsäure gab[1]). Dieselbe hat die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Eugenols und ist offenbar identisch damit, wenn sie nicht Isoeugenol ist. Erhitzt man Olivil mit Jodwasserstoff, so destillirt, unter Bildung einer kohligen Masse, ein Gemisch von Methyljodid und Aethyljodid[2]). Letzteres ist unzweifelhaft ein Spaltungsproduct des Allyls (§. 582) und Olivil muss als Eugenol angesehen werden, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $C_4H_7O_3$ ersetzt ist, deren Constitution noch zu ermitteln ist.

(579) Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$, ist der Hauptbestandtheil des Sassafrasöls[3]), welches in der Wurzel des amerikanischen Zimmtbaumes (*Sassafras officinalis*) enthalten ist und in den Vereinigten Staaten daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Dasselbe enthält 90 Proc. Safrol, 10 Proc. Safren, $C_{10}H_{16}$, und eine kleine Menge eines Phenols, welches mit Eisenchlorid eine schöne blaugrüne Färbung giebt[4]). Safrol findet sich auch im Oele des Campherbaumes und ist identisch mit Shikimol, welches neben Eugenol und Shikimen, $C_{10}H_{16}$, das wohl Safren ist, im ätherischen Oele der Blätter des japanesischen Sternanisbaumes (*Illicium religiosum*) oder Shikimino-Ki vorkommt[5]).

Um es rein zu erhalten kühlt man die zwischen 228° bis 235° siedende Fraction des Sassafrasöls auf —25° ab, wobei es sich in stark lichtbrechenden, monoklinen Krystallen abscheidet[6]), welche bei +8° schmelzen. Es riecht angenehm aromatisch, siedet bei 232°, ist in Alkalien unlöslich und wird von Natrium nicht angegriffen.

Wie schon Tournefort 1698 fand, wird Sassafrasöl durch rauchende Salpetersäure entzündet, während Safrol mit concentrirter Salpetersäure heftig verpufft. Erwärmt man mit verdünnter Säure, so nimmt das Safrol eine rothe Farbe an, was schon Bonastre beobachtet, wobei sich ein rothes Harz absetzt und sich Oxalsäure bildet[7]). Durch eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat wird es zu Kohlendioxid, Ameisensäure, Propionsäure und Piperonylsäure (§. 389) oxydirt[8]).

Es ist demnach, wie Anethol und Eugenol, ein Derivat des Allylbenzols:

1) Ann. Chem. Pharm. 54, 67. 2) Amato, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1251. 3) St.-Evre, Ann. Chem. Pharm. 52, 396. 4) Grimaux u. Ruotte, ibid. 152, 88; Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia, 2. Ed. 538. 5) Eijkmann, Recueil trav. chim. Pays-Bas, 4, 32. 6) Arzruni, Jahresb. Chem. 1876. 910. 7) J. Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1935. 8) Eijkmann, loc. cit.; Poleck, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1094.

Anethol	Eugenol	Safrol
$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}O\\O\\C_3H_5\end{cases}$ (O, O $>CH_2$)

Bemerkenswerth ist, dass die Früchte von *Illicium anisatum* Anethol enthalten, in den Blättern von *Illicium religiosum* aber Eugenol und Safrol vorkommen, und beide letztere sich auch in verschiedenen Pflanzen aus der nahe verwandten Familie der Lauraceen finden, indem die Wurzel des amerikanischen Zimmtbaumes und das Holz des Campherbaumes Safrol, die Blätter des ächten Zimmtbaumes aber Eugenol enthalten.

Die Früchte von *Illicium religiosum* und *Illicium anisatum* enthalten ausserdem noch Protocatechusäure und Skikiminsäure, $C_7H_{10}O_5$, welche ein krystallinisches Pulver bildet, das bei 178⁰ bis 180⁰ schmilzt. Sie ist einbasisch, geht beim Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure über und liefert bei Destillation ihres Calciumsalzes gewöhnliches Phenol. Sie scheint demnach eine Tetrahydrotrioxybenzoësäure, $C_6H_6(OH)_3CO_2H$, zu sein [1]).

(580) Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$, wurde 1814 von Görz in der Haselwurz (*Asarum europaeum*) entdeckt und durch Destillation der Wurzel mit Wasser erhalten. Er gab ihm den Namen Haselwurzcampher, welcher scharf, campherartig rieche und schmecke und brechenerregend wirke. Spätere Untersuchungen zeigten, dass diese Eigenschaften durch die Beimischung eines ätherischen Oeles bedingt sind. Analysirt wurde das Asaron von Blanchet und Sell [2]) und später von Schmidt [3]), welcher es auch krystallographisch untersuchte; seine richtige Formel wurde aber erst von Rizza und Butlerow durch die Bestimmung der Dampfdichte ermittelt, welche auch seine Constitution feststellten [4]).

Asaron krystallisirt in verschiedenen Combinationen des monoklinen Systems, ist geruchlos, schmeckt schwach beissend, schmilzt bei 59⁰, siedet bei 296⁰ und lässt sich in kleinen Mengen ohne Zersetzung destilliren. Es löst sich leicht in Weingeist, Aether u. s. w., auch etwas in heissem Wasser, aus dem es in zarten Nadeln und Blättchen krystallisirt. Mit Brom bildet es die krystallinische Verbindung $C_{12}H_{16}Br_2O_3$.

Bei der Oxydation liefert es, neben Essigsäure, Oxalsäure und Kohlendioxid, zunächst den Aldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$, welcher lange, seideglänzende Krystalle bildet, die bei 114⁰ schmelzen. Die daraus erhaltene Säure $C_{10}H_{12}O_5$ krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 143⁰ und siedet gegen 300⁰. Weder sie noch der Aldehyd verhalten sich als ungesättigte Verbindungen; erhitzt man sie oder Asaron mit Jodwasserstoff, so bildet sich reichlich Methyljodid, und destillirt man die Säure mit gelöschtem Kalk, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, $C_9H_{10}O_3$, welche bei 245⁰ bis 248⁰ siedet und beim anhaltenden Erhitzen mit Jodwasserstoff drei

1) Eijkmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, Ref. 281; 20, Ref. 67. 2) Ann. Chem. Pharm. 6, 297. 3) Ibid. 53, 156. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1159; 20, Ref. 222.

Molecüle Methyljodid abgiebt, woraus folgt, dass sie der Methyläther eines Trioxybenzols ist. Die Säure ist demnach eine Trimethoxylbenzoësäure, $(CH_3O)_3C_6H_2.CO_2H$, und Asaron hat daher wohl folgende Constitution:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3O \\ CH_3O \\ CH_3O \end{array}\right\rangle C_6H_2.CH{=}CH.CH_3.$$

Die Säure stände hiernach zu Asaron in derselben Beziehung, wie Veratrumsäure zu Methyleugenol oder Anissäure zu Anethol.

Phenylallylverbindungen.

(581) Phenylallylalkohol, $C_6H_5.CH{=}CH{-}CH_2.OH$. Simon fand 1839, dass das im flüssigen Storax (§. 481) von Bonastre aufgefundene Styracin, beim Kochen mit Natronlauge, in Zimmtsäure und eine ölige Flüssigkeit zerlegt wird, welche er Styraçon nannte[1]). Toel, welcher diese Versuche wiederholte, aber gereinigtes Styracin anwandte, erhielt statt der Flüssigkeit das schön krystallisirende Styron und nahm an, dass das Styracin eine den Fetten analoge Verbindung sei, bestehend aus Zimmtsäure und Styryloxid, welches letztere sich bei der Verseifung mit Wasser zu Styron vereinige, ähnlich wie sich aus Lipyloxid das Glycerin bilde (Bd. III, §. 750)[2]). Strecker, welcher die richtige Formel für das Styron aufstellte, zeigte aber, dass dasselbe zur Zimmtsäure in einem ähnlichen Verhältnisse steht wie der Weinalkohol zur Essigsäure, in anderen Worten, dass es der Alkohol der Zimmtsäure ist[3]), was Wolff bestätigte, indem er es durch Oxydation in letztere umwandelte[4]).

Die weitere Untersuchung ergab dann, dass der Zimmtalkohol, der auch Cinnamyl-, Cinnyl- oder Styrylalkohol[5]) genannt wurde, Phenylallylalkohol ist, und Simon's Styraçon ein Gemisch desselben mit Phenylpropylalkohol war[6]).

Cinnylalkohol findet sich auch im Perubalsam (§. 258), wahrscheinlich ebenfalls als Zimmtsäureester[7]).

Um ihn darzustellen, destillirt man Storax mit Sodalösung, so lange noch Styrolen übergeht und entfernt dann die wässerige Lösung, welche Natriumcinnamat enthält, worauf man den Rückstand mit Kalilauge destillirt und aus dem öligen Destillat den Cinnylalkohol vom Phenylpropylalkohol durch fractionirte Destillation trennt. Man kann auch

1) Ann. Chem. Pharm. 31, 265. 2) Ibid. 70, 1. 3) Ibid. 70, 11. 4) Ibid. 75, 297. 5) Der Name Styrylalkohol kann zur Verwechselung mit Styrolylalkohol (§. 470) führen, und da man mit Cinnamyl das Radical der Zimmtsäure bezeichnet, so gebraucht man am besten den von Henry Watts vorgeschlagenen Namen Cinnylalkohol. 6) Rügheimer, Ann. Chem. Pharm. 172, 22; v. Miller, ibid. 188, 184. 7) Delafontaine, Zeitschr. Chem. 1869, 156.

reines Styracin mit Kalilauge destilliren; aus dem Destillat scheidet sich der Cinnylalkohol krystallinisch aus; der in der Lösung gebliebene fällt auf Zusatz von Kochsalz aus, oder man gewinnt ihn durch Ausschütteln mit Aether.

Cinnylalkohol krystallisirt in langen, dünnen Nadeln, welche bei 33° schmelzen und angenehm nach Hyacinthen riechen; er siedet bei 250°, ist ziemlich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und wird von Platinschwarz zu Cinnamaldehyd oxydirt [1]). Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf seine warme, wässerige Lösung wird er in Phenylpropylalkohol verwandelt, zugleich entsteht etwas Allylbenzol. Wendet man aber ein Amalgam mit 15 Proc. Natrium und nur wenig Wasser an, und erhitzt auf dem Wasserbade, so wird es in Styrolen und Methylalkohol gespalten [2]):

$$C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.OH + 2H = C_6H_5.CH{=}CH_2 + CH_3.OH.$$

Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 180° bis 200° wird er zu Allylbenzol reducirt; zugleich entsteht Toluol, und zwar um so mehr, je länger man erhitzt, wobei sich wohl auch Aethyljodid bildet [3]).

Mit Brom verbindet sich Cinnylalkohol zu Phenyldibrompropylalkohol oder Styceryldibromhydrat, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$.

Die folgenden Cinnylverbindungen sind von Ramdohr untersucht worden [4]).

Cinnyläthyläther, $C_6H_5.C_3H_4.O.C_2H_5$, ist eine schwere, bei hoher Temperatur siedende Flüssigkeit.

Dicinnyläther, $(C_6H_5.C_3H_4)_2O$, entsteht beim Erhitzen des Alkohols mit Bortrioxid und ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche zimmtähnlich riecht und sich bei der Destillation zum Theil zersetzt.

Cinnylchlorid, $C_6H_5.C_3H_4Cl$, ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Anisöl und Zimmtöl erinnert und die sich bei der Destillation, auch im luftverdünnten Raume, zersetzt.

Cinnyljodid, $C_6H_5.C_3H_4J$, ist eine schwere, aromatisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, welche sich selbst bei der Destillation mit Wasser zersetzt.

Cinnylamin, $C_6H_5.C_3H_4.NH_2$, bildet kleine, farblose Krystalle, welche sehr bitter schmecken und leicht zu einem Oel schmelzen, das sich schon bei 100° in alkalisch reagirenden Dämpfen verflüchtigt.

(582) Coniferylalkohol, $CH_3O.C_6H_3(OH)CH{=}CH.CH_2.OH$, erhält man aus seinem Glykosid, dem Coniferin, indem man es mit zehn Theilen Wasser übergiesst und etwas Emulsin zusetzt. Man lässt sechs bis acht

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 93, 370. [2]) Hatton und Hodgkinson, Journ. chem. Soc. 1881, 1, 319. [3]) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 671. [4]) Jahresber. Chem. 1858, 446.

Tage bei 25⁰ bis 36⁰ stehen und schüttelt die Flüssigkeit, nebst dem ausgeschiedenen Coniferylalkohol, mit Aether wiederholt aus. Aus der ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Coniferylalkohol krystallisirt in Prismen, welche bei 74^0 schmelzen, kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser, leichter in Weingeist löslich sind und durch verdünnte Säuren sofort zu einem amorphen Körper polymerisirt werden, der in Weingeist und Aether weniger löslich ist und bei 150^0 bis 160^0 erweicht.

Chromsäurelösung oxydirt den Coniferylalkohol zu Vanillin und Acetaldehyd; beim Schmelzen mit Kali liefert er Protocatechusäure, und durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam wird er zu Eugenol reducirt. Als Phenol bildet er mit Alkalien krystallinische Verbindungen. Erhitzt man ihn mit Jodwasserstoff, so bilden sich, unter Verharzung, Methyljodid, Aethyljodid und Homopyrocatechin:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH{=}CH.CH_2.OH\\OCH_3\end{cases} + 4\,HJ =$$

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\OH\end{cases} + CH_3J + CH_3.CH_2J + J_2 + H_2O.$$

Diese Zersetzung entspricht der, welche Cinnylalkohol durch Jodwasserstoff erleidet [1]).

Coniferin, $CH_3O.C_6H_3(C_3H_4.OH)O.C_6H_{11}O_5 + 2H_2O$, findet sich im Cambialsafte der Coniferen [2]). Seine Darstellung wurde schon bei Vanillin beschrieben (§. 384). Es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich und krystallisirt in sternförmig oder rosettenartig vereinigten, spitzen Nadeln, welche bei 100^0 wasserfrei werden und bei 185^0 schmelzen. Seine Lösung schmeckt schwach bitter und ist linksdrehend. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, und auf Wasserzusatz scheidet sich ein indigoblaues Harz ab. Befeuchtet man es mit Phenol und concentrirter Salzsäure, so färbt es sich bald, im Sonnenlicht fast augenblicklich, intensiv blau. Man kann so mittelst Fichtenholz Phenol nachweisen und die Gegenwart von Coniferin in den verschiedenen Nadelhölzern darthun, welche es im frischen wie alten Zustande enthalten.

(583) Cubebin, $C_{10}H_{10}O_3$, findet sich in den Cubeben [3]), welche die unreifen Früchte von *Piper Cubeba* sind und scheidet sich aus deren ätherischen Extract beim Aufbewahren ab [4]). Um es darzustellen, werden die gepulverten Cubeben durch Destillation mit Wasser vom ätherischen

[1]) Tiemann u. Haarmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 608; **8**, 1127; **11**, 667. [2]) Hartig u. Kubel, Zeitschr. Chem. 1866, 339. [3]) Souberan und Capitaine, Ann. Chem. Pharm. **31**, 190; Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 190. [4]) Schuck, Rep. Pharm. [2] **1**, 213; Engelhardt, ibid. **3**, 1.

Oel befreit, dann mit kochendem Weingeist ausgezogen, derselbe abdestillirt und das Cubebin durch Umkrystallisiren gereinigt[1]). Es bildet geschmacklose und geruchlose, in Wasser kaum lösliche Nadeln, welche bei 125° schmelzen[2]) und beim Erhitzen mit Aetzkali in Protocatechusäure, Essigsäure und Kohlendioxid gespalten werden, während alkalische Permanganatlösung es zu Piperonylsäure (§. 389) oxydirt[3]), wonach es folgende Constitution hat:

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 . CH{=}CH . CH_2 . OH.$$

Nitrocubebin, $C_{10}H_9(NO_2)O_3$, erhielt Weidel durch Einwirkung von Stickstofftrioxid auf eine ätherische Cubebinlösung; es bildet hellgelbe Nadeln, welche sich in Kalilauge mit purpurvioletter Farbe lösen.

Phenylacrylverbindungen.

Cinnamaldehyd, $C_6H_5 . CH{=}CH . CHO$.

(584) Zimmt (*Cinnamomum zeylanicum*) und Zimmtcassie oder chinesischer Zimmt, der von verschiedenen in China und Ostindien wachsenden Arten von Cinnamomum abstammt, wurden schon in den Büchern Mosis, von Herodot und anderen Schriftstellern erwähnt und galten als das kostbarste Gewürz, nach dem auf den frühesten Reisen nach dem Orient eifrig geforscht wurde. Das darin enthaltene ätherische Oel, sowie das der Nelken, wurde zuerst in der Mitte des 16. Jahrhunderts von Valerus Cordus dargestellt, welcher angab, dass diese zu den wenigen ätherischen Oelen gehören, die schwerer als Wasser sind[4]).

Trommsdorff beobachtete zuerst 1780, dass sich aus dem über Zimmt destillirten Wasser beim Aufbewahren ein krystallisirtes Zimmtsalz absetzt, während andere Chemiker fanden, dass sich auch aus altem Zimmtöl Krystalle ausscheiden, welche man gewöhnlich für Benzoësäure hielt, bis Dumas und Peligot 1834 zeigten, dass dieselben eine neue Säure sind, welche sie Zimmtsäure (*acide cinnamique*) nannten, und fanden, dass das Zimmtöl zu ihr in derselben Beziehung steht, wie das Bittermandelöl oder der Benzoylwasserstoff zur Benzoësäure, weshalb sie ihm den Namen Cinnamylwasserstoff (*hydrure de cinnamyle*) gaben[5]). Derselbe findet sich auch im ätherischen Oele der sogenannten Zimmtblüthe[6]), den unreifen Früchten des chinesischen Zimmts.

Eigenthümlich ist, dass die Blätter des Zimmtbaumes keinen Zimmtaldehyd, sondern Eugenol enthalten (§. 577).

[1]) Steer, Ann. Chem. Pharm. **36**, 331. [2]) Weidel, Wien. Akad. Ber. **74**, 377. [3]) Pomeranz, Monatsh. Chem. **8**, 466. [4]) Flückiger und Hanbury, Pharmacographia, 2. Ed., 219. [5]) Ann. Chem. Pharm. **14**, 50; Ann. chim. phys. **57**, 305. [6]) Mulder, Ann. Chem. Pharm. **34**, 147.

Künstlich wurde Zimmtaldehyd zuerst von Chiozza erhalten, welcher gefunden hatte, dass Zimmtsäure beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Zimmtsäure zerfällt, und daher versuchte, „in umgekehrter Weise die Zimmtsäure oder den Cinnamylwasserstoff aus den in der Benzoësäure und der Essigsäure enthaltenen Atomgruppen darzustellen“. Zu diesem Zwecke sättigte er ein Gemisch von Acetaldehyd und Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff und erhitzte, wobei sich Oeltröpfchen ausschieden, und bei der Destillation ging zuerst unverändert Benzaldehyd und dann Cinnamaldehyd über[1]):

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5.CH{=}CH.CHO + H_2O.$$

Sehr leicht erhält man denselben, wenn man ein Gemisch von zehn Theilen Benzaldehyd, 15 Theilen Acetaldehyd, 900 Theilen Wasser und 10 Theilen einer zehnprocentigen Natronlösung, unter öfterem Umschütteln, acht bis zehn Tage einer Temperatur von etwa 30° aussetzt und dann mit Aether auszieht[2]).

Piria erhielt ihn durch Destillation eines Gemisches von Calciumcinnamat und Calciumformiat[3]).

Zimmtöl enthält ausser Cinnamaldehyd einen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich ein Terpen, $C_{10}H_{16}$; wie Dumas und Peligot[4]) fanden, lassen sich dieselben trennen, indem man das Oel mit concentrirter Salpetersäure zusammenbringt, wobei sich die Verbindung $(C_9H_8O_2)_2N_2O_5$ in Blättchen oder langen, schiefrhombischen Prismen ausscheidet, welche von Wasser wieder in Salpetersäure und den Aldehyd zerlegt werden. Diese eigenthümliche Verbindung hat vielleicht folgende Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C_3H_3{-}ONO_2 \\ \qquad\qquad\quad >O \\ C_6H_5.C_3H_3{-}ONO_2 \end{array} .$$

Bertagnini erhielt reinen Cinnamaldehyd, indem er Zimmtöl mit drei bis vier Raumtheilen einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumsulfit schüttelte, wobei sich die Verbindung $C_6H_5.C_2H_2.CH(OH)SO_3K$ in Schuppen ausschied, welche er nach dem Trocknen mit Weingeist wusch, sie dann wieder trocknete und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte[5]).

Nach Peine schüttelt man eine alkoholische Lösung von 50 Theilen Zimmtöl mit 90 Theilen einer 50procentigen Lösung von saurem Natriumsulfit und zersetzt die Verbindung nach dem Waschen mit Alkohol durch Schwefelsäure, wobei man für je 100 ccm der Sulfitlösung 40 ccm der Säure, mit dem gleichen Raumtheil Wasser verdünnt, anwendet. Man destillirt den Aldehyd mit Wasserdampf über, nimmt ihn in Aether auf und nach dem Verjagen des letzteren fractionirt man im luftverdünnten Raume[6]).

1) Ann. Chem. Pharm. **97**, 350. 2) Peine, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2117. 3) Ann. Chem. Pharm, **100**, 104. 4) Loc. cit.; Mulder, loc. cit. 5) Ibid. **85**, 271. 6) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2109.

Cinnamaldehyd ist eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt, aber unter einem Druck von 30 bis 40 mm unverändert bei 130° siedet (Peine). Schüttelt man ihn mit einer durch schweflige Säure entfärbten Lösung eines Rosanilinsalzes, so tritt eine intensiv gelbe Färbung ein, welche bald in Violettroth übergeht[1]).

Hydrocinnamid oder Cinnamidendiamin, $(C_6H_5.CH{=}CH.CH)_3N_2$, erhielt Laurent durch Einwirkung von Ammoniak auf Zimmtöl[2]). Um es darzustellen, löst man reinen Zimmtaldehyd in drei bis vier Raumtheilen absoluten Alhohols und leitet unter Abkühlen trockenes Ammoniak ein. Nach 24 Stunden wird der ausgeschiedene Krystallbrei mit verdünntem Weingeist gewaschen, dann in Alkohol gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei sich das Salz $C_{27}H_{24}N_2ClH + 3H_2O$ ausscheidet, welches sich in mehr Alkohol löst und auf Zusatz von Aether in flachen Tafeln auskrystallisirt. Setzt man Ammoniak zur heissen, weingeistigen Lösung, so krystallisirt beim Erkalten Hydrocinnamid in schön weissen Nadeln aus, welche bei 106° schmelzen. Dasselbe bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von wässerigem Ammoniak und einer ätherischen Zimmtaldehydlösung unter häufigem Umschütteln mehrere Wochen lang stehen lässt (Peine).

Cinnamaldoxim, $C_6H_5.CH{=}CH.C{=}NOH$, bildet sich durch Einwirkung von Hydroxylamin auf den Aldehyd und krystallisirt aus heissem Wasser oder Benzol in äusserst feinen, bei 134° bis 136° schmelzenden Nadeln[3]).

Cinnamidenanilin, $C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}NC_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Cinnamaldehyd und Anilin. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in gelben Blättern, welche bei 109° schmelzen und beim Erhitzen mit Salzsäure in Phenylchinolin, $C_{15}H_{11}N$, übergehen[4]).

Cinnamidenphenylhydrazin, $C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}N{-}NH.C_6H_5$, bildet sich beim Zusammenbringen von Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin für sich oder in alkoholischer Lösung, und krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättchen, welche bei 166° schmelzen[5]).

Bromcinnamaldehyd oder Phenylbromacrylaldehyd, $C_6H_5.CBr{=}CH.CHO$. Mit Brom verbindet sich Cinnamaldehyd zu Phenyldibrompropionaldehyd, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CHO$, ein krystallinischer Körper, welcher eigenthümlich, zu Thränen reizend riecht und sich leicht unter Bildung von Phenylbromacrylaldehyd zersetzt. Derselbe krystallisirt aus Weingeist in dicken Tafeln und aus Aether in grossen, lebhaft glänzenden, monoklinen Prismen, welche bei 72° bis 73° schmelzen. Seine Phenylhydrazinverbindung bildet breite, glänzende

[1]) Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1849. [2]) Journ. prakt. Chem. [1] **27**, 309. [3]) Bornemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1512. [4]) Döbner und v. Miller, ibid. **16** 1664 Peine, loc. cit. [5]) Fischer, ibid. **17**, 575; Peine, loc. cit.

Blätter, welche sich am Lichte bräunen, bei 122⁰ sich dunkel färben und bei 129⁰ bis 130⁰ schmelzen.

Bei der Oxydation geht Bromcinnamaldehyd in α-Bromzimmtsäure über [1]).

(585) Orthonitrocinnamaldehyd oder Orthonitrophenylacrylaldehyd, $C_6H_4(NO_2)CH{=}CH.CHO$, wurde zuerst von Baeyer und Drewsen synthetisch aus Orthonitrobenzaldehyd erhalten, welcher sich mit Acetaldehyd zu dem Aldehyd der Orthonitro-β-phenylmilchsäure verbindet, der beim Kochen mit Acetanhydrid Wasser abgiebt [2]):

$$C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2.CHO = C_6H_4(NO_2)CH{=}CH.CHO + H_2O.$$

Orthonitrocinnamaldehyd entsteht auch neben der Paraverbindung, wenn man in ein Gemisch von 500 g Schwefelsäure und 20 g Salpeter 25 g Cinnamaldehyd unter Abkühlen und Umrühren eintropft. Beim Eingiessen in Wasser scheiden sich die nitrirten Aldehyde in Flocken aus. Man reinigt sie zunächst durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist, worauf man in siedendem, absolutem Alkohol löst und den gleichen Raumtheil der Lösung von saurem Natriumsulfits zusetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Sulfitverbindung des Paranitrocinnamylaldehyds zum Theil ab; auf Zusatz von viel Kochsalz fällt sie vollständig aus und nach 12 Stunden enthält die Lösung nur die Orthoverbindung. Man verdünnt nun mit zehn Raumtheilen Wasser und fällt mit concentrirter Schwefelsäure den Nitroaldehyd aus; der in Lösung gebliebene wird durch Ausschütteln mit Benzol gewonnen [3]).

Orthonitrocinnamaldehyd krystallisirt aus heissen Weingeist in feinen Nadeln, welche bei 127⁰ schmelzen und in kochendem Wasser leicht löslich sind. Seine Hydrazinverbindung bildet bordeauxrothe, bei 157·5⁰ schmelzende Nadeln.

Paranitrocinnamaldehyd erhielt Göhring durch Kochen des Aldehyds der Paranitro-β-phenylmilchsäure [4]). Aus der oben erwähnten Natriumsulfitverbindung scheidet man ihn wie die Orthoverbindung ab. Er krystallisirt aus Weingeist oder heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 141⁰ bis 142⁰ schmelzen. Seine Phenylhydrazinverbindung bildet orangerothe, bei 180⁰ bis 181⁰ schmelzende Krystalle (Diehl und Einhorn).

Metanitrocinnamaldehyd bildet sich, wenn man 100 g Metanitrobenzaldehyd in zwei Liter Alkohol löst und vier Liter Wasser, 35 g Acetaldehyd und 70 g zehnprocentige Natronlauge zusetzt. Das abgeschiedene Product wird nach zwölf Stunden abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus heissem, verdünntem Weingeist umkrystallisirt, wobei man lange, dünne Prismen erhält. Aus heissem Wasser krystallisirt Metanitrocinnamaldehyd in feinen Nadeln, welche bei 116⁰ schmelzen.

1) Zincke und v. Hagen, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1814. 2) Ibid. **16**, 2205. 3) Diehl und Einhorn, ibid. **18**, 2235. 4) Ibid. **18**, 371.

Seine Phenylhydrazinverbindung bildet granatrothe, bei 160° schmelzende Tafeln[1]).

α-Nithrophenylbromacrylaldehyd, $C_6H_4(NO_2)CBr{=}CH.CHO$, bildet sich neben der folgenden Verbindung durch Nitriren des Phenylbromacrylaldehyds (Zincke und v. Hagen). Man trennt sie durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn, in welchem die α-Verbindung schwerer löslich ist; sie bildet gelbliche, verzweigte Nädelchen oder derbere Krystalle, welche bei 136° schmelzen. Ihre Hydrazinverbindung ist schön rubinroth und schmilzt bei 154°. Reductionsmittel verwandeln die α-Verbindung in eine rothe Base, deren Hydrochlorat fast schwarze Krystalle bildet.

β-Nitrophenylbromacrylaldehyd krystallisirt in langen, gelblichen, durchsichtigen Nadeln, welche bei 96° bis 97° schmelzen. Seine Hydrazinverbindung bildet goldgelbe, bei 134° unter Zersetzung schmelzende Blätter.

γ-Nitrophenylbromacrylaldehyd entsteht durch Addition von Brom zu Metanitrocinnamaldehyd und Zersetzung des Productes mit heisser Natriumacetatlösung. Er krystallisirt aus Weingeist in langen, feinen Nadeln, welche bei 90° schmelzen, und seine Hydrazinverbindung bildet goldgelbe, bei 120° schmelzende Blättchen (Kinkelin).

Zimmtsäure oder β-Phenylacrylsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H$.

(586) Dieselbe wurde längere Zeit mit Benzoësäure verwechselt. Nachdem aber Dumas und Peligot gezeigt hatten, dass sich bei der Oxydation des Zimmtöls eine eigenthümliche Säure bildet, fand man, dass die im flüssigen Storax[2]), im Perubalsam[3]) und Tolubalsam enthaltene Säure ebenfalls Zimmtsäure ist[4]).

Im Storax findet sie sich theils frei, theils als Styracin oder Cinnylcinnamat, während die Balsame, neben der freien Säure, die Benzylester der Zimmtsäure und Benzoësäure enthalten[5]). Beide Säuren sind auch im Sumatrabenzoë aufgefunden worden[6]); nach Eijkman kommt Zimmtsäure in den Blättern des japanischen Zierstrauches *Enkyanthus japonicus* vor[7]), und Heckel und Schlagdenhauffen fanden sie in *Globularia alypum* und *Globularia vulgaris*[8]).

Bertagnini erhielt sie synthetisch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid auf 120° bis 130°[9]):

[1]) Kinkelin, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 483. [2]) Buchner, Rep. Pharm. 55, 210; Fremy, Ann. Chem. Pharm. 30, 330; Plantamour, ibid. 30, 341; Simon, ibid. 31, 265; Marchand, Journ. prakt. Chem. 16, 60. [3]) Delafontaine, Zeitschr. Chem. 1869, 156; Kraut, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 180. [4]) Simon; Fremy, loc. cit.; Deville, Ann. Chem. Pharm. 44, 304; Kopp, ibid. 60, 269; Busse, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 830. [5]) Aschoff, Jahresber. Chem. 1861, 400. [6]) Kolbe u. Lautemann, Ann. Chem. Pharm. 119, 136. [7]) Ber. deutsch. chem. Ges. 20, Ref. 66. [8]) Ann. chim. phys. [5] 28, 67. [9]) Ann. Chem. Pharm. 100, 125.

$$C_6H_5.CHO + CH_3.COCl = C_6H_5.CH{=}CH.COCl + H_2O = C_6H_5.CH{=}CH.CO.OH + HCl.$$

Sie bildet sich auch, wenn man Benzaldehyd und Eisessig mit etwas Salzsäure oder Zinkchlorid auf 16° erhitzt[1]).

Nach Swarts erhält man sie auch durch Einwirkung von Kohlendioxid auf ein Gemisch von α-Bromstyrolen, $C_6H_5CH{=}CHBr$, und Natrium. Erlenmeyer erhielt auf diese Weise nur ein Gemisch von Phenylpropiolsäure, $C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H$ und Phenylpropionsäure. Wahrscheinlich hielt Swarts die erstere, welche damals nicht bekannt war, für Zimmtsäure[2]).

Wie Perkin gefunden hat, erhält man die Säuren der Zimmtreihe synthetisch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit einem fetten Säureanhydrid und dem wasserfreien Natriumsalz der fetten Säure. Um so Zimmtsäure darzustellen, lässt man ein Gemisch von einem Theil Natriumacetat, zwei Theilen Benzaldehyd und drei Theilen Acetanhydrid einen Tag lang kochen, oder man erhitzt es in fünf bis sechs Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 180°. Das Product wird mit Wasser gekocht, um nicht angegriffenen Benzaldehyd abzudestilliren; die nach dem Erkalten auskrystallisirte unreine Zimmtsäure wird gewaschen und in heisse Sodalösung aufgenommen; nach dem Erkalten filtrirt man, um eine ölige Beimischung zu entfernen und fällt die Zimmtsäure mit Salzsäure aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist wird sie rein erhalten.

Die Bildung der Zimmtsäure lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$2\,C_6H_5.CHO + \begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix}C_6H_5.CH{=}CH.CO\\C_6H_5.CH{=}CH.CO\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O.$$

Hiernach würde Cinnamanhydrid gebildet, welches dann beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Nun entsteht aber, wenn man Acetanhydrid mit Benzaldehyd allein erhitzt, keine Zimmtsäure, sondern Benzidendiacetat, $C_6H_5CH(OCO.CH_3)_2$ (§. 282). Welche Rolle spielt demnach das Natriumacetat? Wie Perkin fand, kann man es durch das Butyrat oder Valerat ersetzen, und es entsteht ebenfalls nur Zimmtsäure; diese Salze scheinen demnach nur wasserentziehend zu wirken, oder sie veranlassen eine Umsetzung des zuerst gebildeten Benzidendiacetats in Zimmtsäure[3]).

Durch Anwendung anderer Anhydride erhielt Perkin die Homologen der Zimmtsäure. Fittig dagegen fand, dass, wenn man Benzaldehyd mit dem Natriumsalz einer kohlenstoffreicheren Fettsäure und Essiganhydrid erhitzt, eine Säure entsteht, welche als Condensationsproduct der letzteren mit Benzaldehyd anzusehen ist, und schliesst daraus, dass die Anhydride nur wasserentziehend wirken und das Natriumsalz in

[1]) Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 412. [2]) Ibid. 16, 152. [3]) Journ. Chem. Soc. 1877, 1, 838.

Reaction tritt, die Zimmtsäure sich demnach nach folgender Gleichung bildet [1]):

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = C_6H_5.CH{=}CH.CO_2Na + H_2O.$$

Da aber die kohlenstoffärmeren Säuren stärkere Säuren als ihre Homologen sind, so erscheint es wahrscheinlicher, dass die Natriumsalze der letzteren mit den Anhydriden der ersteren sich umsetzen und als Endproduct stets ein Condensationsproduct von Benzaldehyd mit der kohlenstoffreichsten Säure entsteht, einerlei, ob letztere als Natriumsalz oder Anhydrid vorhanden ist [2]).

Wie nun Slocum und Fittig fanden, bildet sich beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat auf 100° nur Phenylangelicasäure, bei höherer Temperatur aber auch Zimmtsäure. Fittig hält demnach an seiner Ansicht fest, dass die Reaction zwischen Aldehyd und dem Natriumsalz stattfindet. Dagegen beobachtete Perkin, dass beim Erhitzen von Acetanhydrid mit Natriumisobutyrat sich Isobutyranhydrid bildet. Fittig fand ferner, dass sich in vielen Fällen zuerst eine Oxysäure bildet, welche dann durch das Acetatanhydrid in eine Acetylverbindung übergeführt wird. Bei Einwirkung von Natriumacetat auf Benzaldehyd würde sich demnach zunächst Phenylmilchsäure bilden:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = C_6H_5.CH{<}{\begin{smallmatrix}OH\\CO_2Na\end{smallmatrix}}.$$

Dieselbe oder die daraus entstandene Acetylphenylmilchsäure würde dann bei höherer Temperatur in Zimmtsäure und Wasser oder Essigsäure zerfallen. Er und Slocum konnten die Bildung dieser Säuren nicht nachweisen, weil dieselben schon in Zimmtsäure bei einer Temperatur übergehen, die unterhalb der ist, bei welcher Benzaldehyd auf Natriumacetat einwirkt [3]).

Dass sie sich aber vorübergehend bilden, ergiebt sich daraus, dass wenn man Natriumisobutyrat anwendet, Phenyloxypivalinsäure, $C_6H_5.CH(OH)C(CH_3)_2CO_2H$, entsteht, welche nicht in eine mit Zimmtsäure homologe Verbindung übergehen kann. Ferner sprechen dafür folgende Thatsachen. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetanhydrid entsteht, wie erwähnt, Benzidendiacetat. Erhitzt man aber letzteres mit Natriumacetat, so entsteht Zimmtsäure [4]), welche man noch einfacher erhält, indem man Benzidenchlorid mit Natriumacetat erhitzt [5]), wobei jedenfalls zunächst, wie auch in Perkin's Reaction, sich das Diacetat bildet.

Um die Umwandlung desselben in Zimmtsäure zu erklären, muss man annehmen, dass es in Gegenwart von Natriumacetat in die metamere Acetylphenylmilchsäure übergeht, welche aber sofort Zersetzung erleidet [6]):

$$C_6H_5.CH{<}{\begin{smallmatrix}O.CO.CH_3\\O.CO.CH_3\end{smallmatrix}} = C_6H_5.CH{<}{\begin{smallmatrix}O.CO.CH_3\\CH_2.CO.OH\end{smallmatrix}} =$$
$$C_6H_5.CH{=}CH.CO.OH + HO.CO.CH_3.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 14. [2]) Tiemann u. Kraaz, ibid. **15**, 2061. [3]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 48. [4]) C. König, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 266. [5]) H. Caro, Privatmittheilung. [6]) Perkin, Journ. chem. Soc. 1886, **1**, 317.

Zimmtsäure bildet sich auch, wenn man Benzaldehyd mit Malonsäure auf 140° erhitzt[1]):

$$C_6H_5.CHO + CH_2(CO_2H) = C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Früher stellte man Zimmtsäure aus flüssigem Storax dar; jetzt gewinnt man sie im Grossen durch die von Caro aufgefundene Reaction, welche man auch zur Darstellung substituirter Zimmtsäuren benutzt, indem man Substitutionsproducte des Benzidenchlorids anwendet[2]).

Zimmtsäure löst sich in 3500 Theilen Wasser von 17°; in kochendem ist sie viel leichter löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen und aus Weingeist in monoklinen Prismen, welche bei 133° schmelzen[3]). Sie sublimirt ähnlich wie Benzoësäure, aber schwerer als diese, ist auch mit Wasserdampf flüchtig und siedet bei 300° bis 304°, zerfällt aber beim längeren Kochen zum Theil in Styrolen und Kohlendioxid. Dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt, wobei zugleich Benzol entsteht[4]). Letzteres bildet sich auch in reichlicher Menge, wenn man sie mit Natron schmilzt[5]), während sie beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Essigsäure gespalten wird[6]). Oxydationsmittel führen sie zunächst in Benzaldehyd über, wodurch sie sich leicht von Benzoësäure unterscheiden lässt[7]). Innerlich genommen, erscheint sie im Harn als Hippursäure[8]), indem sie ebenfalls Oxydation erleidet. Durch Natriumamalgam und Wasser wird sie in Hydrozimmtsäure übergeführt.

(587) Cinnamate. Dieselben sind hauptsächlich von Herzog[9]) und Kopp[10]) untersucht worden und gleichen den Benzoaten. Die der Alkalimetalle verbinden sich mit Zimmtsäure zu sogenannten sauren Salzen.

Saures Natriumcinnamat, $C_9H_7NaO_2 + C_9H_8O_2$, erhielt Perkin beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat in zugeschmolzenen Röhren. Es bildet weisse, undurchsichtige Massen, welche von Wasser in das normale Salz und Zimmtsäure zerlegt werden.

Calciumcinnamat, $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in Nadeln, welche sich bei 17·5° in 608 Theilen Wasser lösen (Kraut).

Baryumcinnamat, $(C_9H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$, ist noch schwerer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern.

Ihre löslichen Salze geben mit Eisenchlorid einen schön gelben Niederschlag. Von Benzoësäure und Atropasäure (§. 595) unterscheidet sich Zimmtsäure dadurch, dass ihre löslichen, normalen Salze mit Manganchlorid sofort einen Niederschlag geben.

1) Michael, Amer. chem. Journ. **5**, 205. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 969. 3) Kraut, Ann. Chem. Pharm. **147**, 112. 4) Howard, Jahresb. Chem. 1860, 303. 5) Barth u. Schreder, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1257. 6) Chiozza, Ann. Chem. Pharm. **86**, 264; Kraut, loc. cit. 7) Stenhouse, ibid. **55**, 1. 8) Erdmann u. Marchand, ibid. **44**, 344. 9) Arch. Pharm. **20**, 159. 10) Jahresb. Chem. 1861, 418.

Methylcinnamat, $C_9H_7O_2(CH_3)$, bildet Krystalle, welche sehr angenehm riechen; es schmilzt bei 33·4° und siedet bei 263°[1]).

Aethylcinnamat, $C_9H_7O_2(C_2H_5)$, ist eine angenehm riechende, bei 271° siedende Flüssigkeit (Anschütz und Kinnicutt), welche im flüssigen Storax enthalten ist.

Benzylcinnamat oder Cinnameïn, $C_9H_7O_2(C_7H_7)$, bildet einen Bestandtheil des Perubalsams, und entsteht beim Erhitzen von Natriumcinnamat mit Benzylchlorid[2]). Es krystallisirt in Prismen, welche bei 39° schmelzen.

Cinnylcinnamat oder Styracin, $C_9H_7O_2(C_9H_9)$, bildet einen Hauptbestandtheil des flüssigen Storax; man erhält es am schnellsten daraus rein, indem man ihn in einem Dampfbade durch ein Tuch filtrirt und das Filtrat mit kaltem Petroleumäther anreibt. Aus der Lösung destillirt man die Hälfte der Flüssigkeit ab, wobei sich Aethylcinnamat, Phenylpropylcinnamat und ein Theil des Styracins ausscheiden. Man giesst die klare Lösung davon ab; nach längerem Stehen scheidet sich Styracin in blendend weissen, prachtvollen Krystallbüscheln aus, welche bei 44° schmelzen (v. Miller).

Behandelt man es in ätherischer Lösung mit Brom, so entsteht zunächst Phenyldibrompropylcinnamat, $C_9H_7O_2(C_9H_9Br_2)$, das in Blättchen krystallisirt und von Zink und Salzsäure in Phenylpropylcinnamat, $C_9H_7O_2(C_3H_6 . C_6H_5)$, verwandelt wird, welches man so rein erhält. Es ist eine Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zersetzt.

Bei weiterer Einwirkung von Brom auf Styracin entsteht das Tetrabromid, $C_9H_7Br_2O_2(C_9H_9Br_2)$, eine weisse, harzartige Masse, welche beim Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Natriumamalgam und Wasser in Phenylpropylhydrocinnamat übergeht[3]).

Cinnamyloxid oder Zimmtsäureanhydrid, $(C_6H_5 . C_2H_2 . CO)_2O$, erhielt Gerhardt durch Einwirkung von Cinnamylchlorid auf wasserfreies Kaliumoxalat. Es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und scheidet sich aus heissem als Krystallpulver ab, welches bei 127° schmilzt.

Durch Behandlung von Natriumcinnamat mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid entstehen gemischte Anhydride, welche sehr unbeständig sind[4]).

Cinnamylchlorid, $C_6H_5 . C_2H_2 . COCl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zimmtsäure; es destillirt unter einem Druck von 58 mm fast unzersetzt bei 170° bis 171° und erstarrt beim Erkalten zu einer schwach gelblichen, prismatisch krystallinischen, bei 35° bis 36° schmelzenden Masse[5]).

[1]) Anschütz u. Kinnicutt, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1220. [2]) Grimaux, Zeitschr. Chem. 1869, 157. [3]) v. Miller, Ann. Chem. Pharm. **189**, 343. [4]) Ibid. **87**, 76. [5]) Rostoski, ibid. **178**, 214; Claisen und Antweiler, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2124.

Cinnamamid, $C_6H_5.C_2H_2.CO.NH_2$, erhält man durch Behandlung des Chlorids mit Ammoniak; es krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern, welche bei 141·5° schmelzen [1]).

Cinnamonitril, $C_6H_5.C_2H_2.CN$, bildet sich beim Erwärmen des Amids mit Phosphorchlorid [2]), sowie, wenn man Zimmtsäure mit Bleithiocyanat [3]) destillirt. Es ist eine bei 254° bis 255° siedende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt und dann bei 11° schmilzt.

Phenylallenylamidoxim, $C_6H_5.CH{=}CH.C(NOH)CNH_2$, entsteht durch Vereinigung des Nitrils mit Hydroxylamin und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in abgeschrägten Prismen, die bei 93° schmelzen [4]).

Distyrensäure, $C_{17}H_{16}O_2$, bildet sich beim längeren Kochen von einem Theil Zimmtsäure mit vier Theilen Schwefelsäure und vier Theilen Wasser:

$$2\,C_9H_8O_2 = C_{17}H_{16}O_2 + CO_2.$$

Nebenbei entsteht auch Distyrolen.

Die Distyrensäure ist eine amorphe Masse, welche wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich ist, beim Erhitzen erweicht und bei 50° vollständig wird. Sie ist fast ohne Zersetzung destillirbar, bildet amorphe Salze und wird von Chromsäurelösung zu Benzoësäure oxydirt [5]).

Halogensubstitutionsproducte der Zimmtsäure.

(588) Man kann in derselben Wasserstoff im Kern und in der Seitenkette durch Halogene ersetzen. Die in letzterer Weise erhaltenen Verbindungen werden bei der Phenyloxyacrylsäure beschrieben. Die, welche Halogene im Kern enthalten, sind aus der Amidozimmtsäure vermittelst der Diazoreaction gewonnen worden; sie krystallisiren meistens schlecht, im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten der Hydrozimmtsäure [6]).

Chlorzimmtsäuren, $C_6H_4Cl.C_2H_2.CO_2H$.

	Schmelzpunkt
Ortho, undeutliche, gelbe Krystalle	200°
Meta, undeutliche, gelbliche Nadeln	167°
Para, gelbliche, krystallinische Masse	240° bis 242°

Bromzimmtsäuren, $C_6H_4Br.C_2H_2.CO_2H$.

Ortho, feine, flache Nadeln	211° bis 213°
Meta, lange, schwach gelbliche Nadeln	178° „ 179°
Para, gelbe oder bräunliche Nadeln	251° „ 253°

[1]) Rossum, Jahresb. Chem. 1866, 362. [2]) Rossum, Zeitschr. Chem. 1866, 362. [3]) Krüss, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1768. [4]) Wolff, ibid. **19**, 1507. [5]) Erdmann und Fittig, Ann. Chem. Pharm. **216**, 179. [6]) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2291; Gabriel und Herzberg, ibid. **16**, 2036.

Jodzimmtsäuren, $C_6H_4J.C_2H_2.CO_2H$.

	Schmelzpunkt
Ortho, Krystalle	212⁰ bis 214⁰
Meta, schmilzt unter Zersetzung bei	181⁰ bis 182⁰
Para, undeutlich krystallinisch, zersetzt sich ohne zu schmelzen.	

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor gehen diese Verbindungen in die entsprechenden Derivate der Hydrozimmtsäure über.

Fluorzimmtsäure, $C_6H_4F.C_2H_2.CO_2H$, wird analog den Fluorbenzoësäuren erhalten und krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche leicht in Weingeist, schwer in Wasser löslich sind und sich beim Erhitzen unzersetzt verflüchtigen [1]).

Nitrozimmtsäuren, $C_6H_4(NO_2)C_2H_2.CO_2H$.

(589) Beilstein und Kuhlberg fanden, dass die Zimmtsalpetersäure oder Nitrozimmtsäure, welche Mitscherlich durch Nitriren von Zimmtsäure erhalten hatte [2]) und die auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cinnylalkohol entsteht [3]), die Paraverbindung ist, und dass sich neben ihr auch zugleich Orthonitrozimmtsäure bildet [4]). Um sie darzustellen, löst man einen Theil Zimmtsäure in fünf Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1·48, giesst die Lösung in Schnee und kocht den Niederschlag wiederholt mit Weingeist aus, wobei die Orthoverbindung und ein Theil der Paranitrosäure in Lösung geht. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhält man ihre Aethylester, welche man leicht trennen kann, so dass der der Orthosäure in kaltem Alkohol leicht und der der Paraverbindung fast unlöslich ist [5]). Schneller erzielt man die Trennung, indem man das Rohproduct sofort in die Ester verwandelt, dieselben durch Alkohol trennt und sie durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung verseift [6]).

Orthonitrozimmtsäure entsteht auch, wenn man Orthonitrobenzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat kocht [7]), sowie beim Erhitzen von Orthonitrobenzidenchlorid mit Natriumacetat [8]). Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 240⁰ schmelzen, nicht in Wasser und schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Ihre Lösung in concentrirter

[1]) Griess, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 960. [2]) Journ. prakt. chem. [1] **22**, 192; Kopp, ibid. **41**, 425. [3]) Wolff, Ann. Chem. Pharm. **75**, 303. [4]) Ibid. **163**, 126. [5]) Morgan, Jahresber. Chem. 1877, 788. [6]) Müller, Ann. Chem. Pharm. **212**, 124. [7]) Gabriel und Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 830. [8]) Bad. Anilin- und Sodafabrik, ibid. **15**, 969.

Schwefelsäure färbt sich beim Stehen oder gelinden Erwärmen schön blau[1]). Chromsäurelösung oxydirt sie zu Orthonitrobenzoësäure.

Trägt man sie in Brom ein, oder lässt Bromdampf auf sie wirken, so verbindet sie sich damit, was merkwürdiger Weise im Sonnenlicht nicht stattfindet. Die so erhaltene Orthonitrophenyldibrompropionsäure, $C_6H_4(NO_2)CHBr.CHBr.CO_2H$, krystallisirt, aus Benzol in kurzen Nadeln, welche gegen 180° unter Zersetzung und Bildung einer Spur von Indigo schmelzen. In Alkalien löst sie sich farblos auf; nach einiger Zeit oder beim Erwärmen färbt sich die Lösung gelb, indem erst Orthonitrophenylpropiolsäure und dann Isatin entsteht. Erhitzt man die wässerige Lösung mit wenig Natronlauge, so bildet sich etwas krystallisirtes Indigoblau, und erhitzt man die Säure mit Zinkstaub und Natronlauge, so entsteht Indol (Baeyer).

Aethylorthonitrocinnamat, $C_6H_4(NO_2)C_2H_2.CO_2.C_2H_5$, bildet dünne Nadeln oder rhombische Krystalle, welche bei 44° schmelzen (Baeyer).

Metanitrozimmtsäure erhält man durch Kochen von Metanitrobenzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Sie krystallisirt aus Weingeist in feinen Nadeln und wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Schwefelsäure als schneeweisses Krystallpulver gefällt, welches bei 196° bis 197° schmilzt[2]). Bei der Oxydation liefert sie Metanitrobenzoësäure.

Aethylmetanitrocinnamat krystallisirt aus Weingeist in langen, bei 78° bis 79° schmelzenden Spiessen.

Paranitrozimmtsäure ist in siedendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Prismen, welche bei 288° schmelzen[3]). Chromsäurelösung oxydirt sie zu Paranitrobenzoësäure.

Aethylparanitrocinnamat bildet sehr feine, bei 138,5° schmelzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich sind.

Amidozimmtsäuren, $C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH{=}CH.CO.NH_2}$.

(590) Orthoamidozimmtsäure entsteht nicht durch Reduction der Orthonitrozimmtsäure mit Ammoniumsulfid oder Zinn und Salzsäure, indem sich ihr inneres Anhydrid, das Carbostyril bildet. Man erhält sie aber leicht, wenn man die Lösung der Nitrosäure in Aetzbaryt mit Eisenvitriol behandelt[4]).

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2257. [2]) R. Schiff, ibid. **11**, 1782; Tiemann und Oppermann, ibid. **13**, 2060; Friedländer u. Lazarus, Ann. Chem. Pharm. **229**, 233. [3]) Drewsen, ibid. **262**, 150. [4]) Tiemann und Oppermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2061.

Um sie darzustellen, löst man 150 g Orthonitrozimmtsäure und 2100 g krystallisirtes Baryumhydroxid in 30 Liter heissem Wasser, setzt 1400 g Eisenvitriol hinzu und erwärmt während zwei Stunden auf 95° bis 100°, worauf man Kohlendioxid einleitet und dann das Filtrat concentrirt, wobei Baryumamidocinnamat auskrystallisirt, von dem man beim Verdampfen der Mutterlauge noch mehr erhält. Man löst die Gesammtmenge in 750 ccm heisser, vierprocentiger Salzsäure, fällt das Baryum mit Natriumsulfat, kocht unter Zusatz von Thierkohle, filtrirt neutralisirt mit Natronlauge und setzt Natriumacetat zu, wodurch der grössere Theil der Amidosäure abgeschieden wird, und der andere beim Erkalten auskrystallisirt [1]).

Orthoamidozimmtsäure bildet ein gelbes Krystallpulver oder Nadeln welche bei 158° bis 159° unter Gasentwickelung schmelzen. Sie ist in heissem Wasser und Weingeist ziemlich löslich; ihre Lösungen fluoresciren intensiv blaugrün. Löst man sie in heisser, verdünnter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten das Hydrochlorat, $C_9H_9NO_2 . ClH$, in zu Warzen vereinigten harten, derben Prismen aus.

Aethylorthoamidocinnamat, $C_6H_4(NH_2)C_2H_2 . CO_2 . C_2H_5$, entsteht leicht durch Reduction des entsprechenden Nitrozimmtsäureesters mit Zinn und Salzsäure und fällt nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Natriumacetat in hellgelben Nadeln aus, welche bei 77° bis 78° schmelzen und sich leicht in Weingeist mit gelber Farbe und intensiv gelbgrüner Fluorescenz lösen. Sein Hydrochlorat bildet farblose Nadeln; erhitzt man seine wässerige Lösung, so färbt sie sich gelb, indem theilweise Dissociation eintritt, wird aber beim Erkalten wieder farblos.

Da der Ester durch alkoholisches Kali glatt verseift wird, kann man Orthoamidozimmtsäure auch leicht aus dem Ester der Orthonitrozimmtsäure darstellen [2]).

Aethylorthoamidozimmtsäure, $C_6H_4(NH . C_2H_5)C_2H_2 . CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Orthoamidozimmtsäure mit Aethyljodid und alkoholischem Kali. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich und scheidet sich aus hochsiedendem Ligroïn in gelben büschelförmig vereinigten Krystallen ab, welche bei 125° schmelzen [3]).

Diäthylorthoamidozimmtsäure, $C_6H_4N(C_2H_5)_2C_2H_2 . CO_2H$, bildet sich neben der vorhergehenden Verbindung und krystallisirt aus Weingeist in hell citronengelben Blättchen, welche bei 124° schmelzen und sich in Alkohol mit gelblicher Farbe und blaugrüner Fluorescenz lösen.

[1]) Fischer und Kuzel, Ann. Chem. Pharm. 221, 266. [2]) Friedländer und Weinberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1422. [3]) Ibid.; Fischer und Kuzel, Ann. Chem. Pharm. 221, 267.

Nitrosorthoäthylamidozimmtsäure, $C_6H_4N(C_4H_5)(NO)C_2H_2.CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine abgekühlte Lösung von Aethylamidozimmtsäure in verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in gelblichen, glänzenden Blättchen, welche bei 150° unter Zersetzung schmelzen.

α-Nitroorthoamidozimmtsäure, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)C_2H_2.CO_2H$. Wenn man einen Theil Orthoamidozimmtsäure in fünf Theilen Schwefelsäure löst und eine Lösung von drei Theilen Salpeter in zehn Theilen Schwefelsäure zusetzt, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen darf, so bilden sich zwei isomere Säuren. Giesst man die Lösung auf Eis und verdünnt mit viel Wasser, so scheidet sich nach einiger Zeit die β-Verbindung aus. Auf Zusatz von Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction krystallisirt aus der Mutterlauge die α-Verbindung, welche das Hauptproduct ist, in hellbraunrothen, bei 240° schmelzenden Nädelchen, welche schwer in Wasser und leicht in Weingeist löslich sind.

β-Nitroorthoamidozimmtsäure krystallisirt in bräunlichgelben Nadeln, welche bei 254° schmelzen und in Wasser fast unlöslich sind[1]).

Metaamidozimmtsäure erhält man in ähnlicher Weise wie die Orthosäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, sternförmig oder fächerartig gruppirten, hellgelben Nadeln mit grünlichem Stich, welche bei 180° bis 181° schmelzen. Sie verbindet sich ebenfalls mit Säuren und Basen.

Paraamidozimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben, feinen, zu Kugeln vereinigten Nadeln, welche bei 175° bis 176° schmelzen. Ihre Reactionen und die ihrer Isomeren sind von Tiemann und Oppermann[2]) untersucht worden.

[1]) Friedländer und Lazarus, Ann. Chem. Pharm. 229, 241. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 2067.

Carbostyrilgruppe.

(591) Carbostyril, C_9H_7NO, erhielt Chiozza durch Erhitzen von roher Nitrozimmtsäure mit Ammoniumsulfid[1]) und Kühner, indem er sie mit Zinn und Salzsäure reducirte[2]). Morgan, welcher es auf dieselbe Weise aus reiner Orthonitrozimmtsäure darstellte, fand, dass es auch beim Erwärmen deren Aethylesters mit Ammoniumsulfid entsteht[3]). Es bildet sich demnach aus der Orthoamidozimmtsäure durch Abspaltung von Wasser:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH.CO.OH\\ NH_2\end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH\\ \quad\;|\\ NH{-}CO\end{array}\right. + H_2O.$$

Letztere geht aber nicht im freien Zustande in Carbostyril über; sie zeigt grosse Neigung zum Verharzen und zersetzt sich beim Erhitzen. Dagegen erhält man Carbostyril beim Erhitzen von Acetylorthoamidozimmtsäure[4]). Wie Tiemann und Oppermann fanden, bildet es sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Orthoamidozimmtsäure und wird leicht erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von salzsaurer Orthoamidozimmtsäure, welche etwas freie Salzsäure enthält, längere Zeit erhitzt[5]).

Um Carbostyril darzustellen, erhitzt man Aethylorthoamidocinnamat mit alkoholischem Ammoniumsulfid im Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich die Ammoniakverbindung des Oxycarbostyrils (s. unten) in Blättchen aus, welche man abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und den Rückstand mit sehr verdünnter heisser Sodalösung auszieht. Leitet man Kohlendioxid in die Lösung, so scheidet sich Carbostyril ab, während Oxycarbostyril in Lösung bleibt, aus der man es durch Schwefelsäure abscheidet[6]).

Noch einfacher erhält man Carbostyril durch Erhitzen von Aethylorthoamidocinnamat mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr[7]). Es ist kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 83, 117. [2]) Zeitschr. Chem. 1865, 2. [3]) Chem. News 36, 269. [4]) Baeyer und Jackson, Ber. deutsch. Chem. Ges. 13, 115. [5]) Ibid. 13, 2069. [6]) Friedländer und Ostermaier, ibid. 14, 1916. [7]) Friedländer und Weinberg, ibid. 15, 1421.

krystallisirt in grossen glänzenden Prismen, welche bei 199° bis 200° schmelzen und bei höherer Temperatur in Nadeln sublimiren. Kaliumpermanganat oxydirt es in alkalischer Lösung zu Isatin und Oxalorthoamidobenzoësäure [1]), welche sich nach folgender Gleichung bildet:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ \quad|\\ NH{=}CO\end{matrix}\right. + 4O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\ \\ NH{-}CO.CO.OH\end{matrix}\right. .$$

Indem sie dann Wasser und Kohlendioxid abspaltet, entsteht Pseudoisatin, was sofort in Isatin übergeht.

Carbostyril enthält ein Atom Wasserstoff, welches durch Metalle und durch Alkoholradicale ersetzt werden kann. Phosphorpentachlorid führt es in Monochlorchinolin, C_9H_6ClN (§. 561), über, welches beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Carbostyril zurückverwandelt wird.

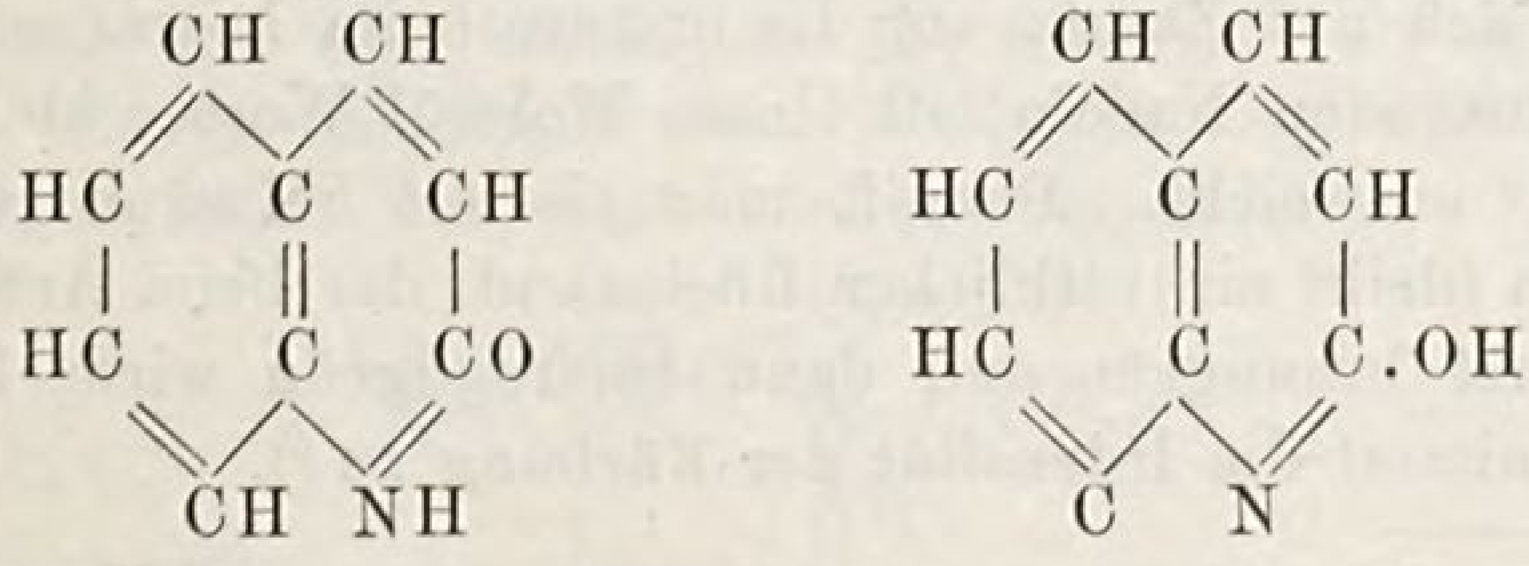
Methylcarbostyril, $C_9H_6NO(CH_3)$, erhält man durch Erhitzen von Chlorchinolin mit Natriummethylat und Methylalkohol als ölige, nach Orangen riechende Flüssigkeit, welche bei 246° bis 247° siedet.

Aethylcarbostyril, $C_9H_6NO(C_2H_5)$, bildet sich beim Erhitzen von Carbostyril mit Aethyljodid und alkoholischem Kali sowohl, als wenn man Chlorchinolin mit weingeistigem Kali erhitzt, und entsteht auch beim Erhitzen von Aethylorthoamidocinnamat mit einer concentrirten, alkoholischen Zinkchloridlösung [2]). Es ist eine ölige, durchdringend süsslich riechende Flüssigkeit, welche unter geringer Zersetzung bei 250° siedet und in einer Kältemischung zu Krystallen erstarrt, welche unter 0° schmelzen. Mit Säuren verbindet es sich zu zerfliesslichen Salzen; gegen Alkalien ist es sehr beständig, wird aber beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° wieder in Carbostyril verwandelt.

Phenylcarbostyril, $C_9H_6NO(C_6H_5)$, erhält man durch Erhitzen einer Lösung von Chlorchinolin mit Natriumphenat und Phenol; es krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, bei 68° bis 69° schmelzenden Blättchen.

Nach der Bildung des Chlorchinolins und seinen Umsetzungen erscheint das Carbostyril als Oxychinolin; seine Constitution muss daher durch folgende tautomere Formeln dargestellt werden:

Carbostyril Oxychinolin



1) Friedländer und Ostermaier, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 332.

2) Friedländer und Weinberg, ibid. **15**, 2013.

Nach der ersten Formel wäre es das Lactam und nach der zweiten das Lactim der Orthoamidozimmtsäure.

α-Nitrocarbostyril, $C_9H_6(NO_2)NO$, entsteht beim Erhitzen von α-Nitroorthoamidozimmtsäure mit Salzsäure auf 150° und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 320° noch nicht schmelzen.

β-Nitrocarbostyril wird ebenso aus der β-Säure erhalten und entsteht auch neben dem Aethylester der α-Säure, wenn man Aethylorthoamidocinnamat nitrirt. Es ist in Weingeist fast unlöslich und krystallisirt aus heissem Eisessig in dicken, gelben Nadeln, welche bei 260° schmelzen, sich in Natronlauge mit ziegelrother Farbe lösen und von Kohlendioxid wieder gefällt werden.

γ-Nitrocarbostyril erhält man durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Carbostyril. Es krystallisirt aus Essigsäure in langen, weissen Nadeln, welche bei 280° schmelzen und sich in Natronlauge mit gelber Farbe lösen.

γ-Amidocarbostyril, $C_9H_6(NH_2)NO$, bildet sich bei Reduction der vorhergehenden Verbindung mit Zinn und Salzsäure und krystallisirt aus Eisessig in schwer löslichen, gelben Blättchen, welche noch nicht bei 320° schmelzen[1]).

(592) Kynurin, C_9H_7NO. Liebig fand 1853 im Hundeharn eine bis dahin unbekannte Säure, welche er, um ihren Ursprung anzudeuten, Kynurensäure nannte. Dieselbe gab beim Erhitzen ein Sublimat, welches keine Kynurensäure mehr war, und bei der trockenen Destillation entstand eine ölige, wie Benzonitril riechende Flüssigkeit. Zwei Analysen der Säure gaben Zahlen, welche nothdürftig mit der Formel $C_{16}H_{14}N_2O_5$ stimmten[2]), während sie nach Schmiedeberg und Schulten die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}N_2O_6$ hat und beim Erhitzen in Kohlendioxid und Kynurin, $C_{18}H_{14}N_2O_2$, zerfällt[3]). Letzteres wurde von Kretschy als ein Oxychinolin erkannt und die Kynurensäure als Oxychinolincarbonsäure, $C_9H_6NO(CO_2H)$. Nach ihm findet sie sich reichlicher bei ausschliesslicher Fleischnahrung[4]).

Um sie aus Hundeharn zu gewinnen, fällt man eine grössere Menge, zu der man $^1/_{10}$ concentrirte Salzsäure gesetzt hat, mit Phosphorwolframsäure und zersetzt den Niederschlag mit Baryt[5]). Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich; aus ihrer warmen ammoniakalischen Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Essigsäure beim langsamen Abkühlen in brillantglänzenden Nadeln mit einem Molecül Wasser ab, welches bei 140° bis 145° entweicht. Dampft man sie mit Salzsäure und Kaliumchlorat ab, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der beim Anfeuchten mit Ammoniak erst braungrün und dann smaragdgrün wird; beim Stehen an der Luft nimmt die Intensität der Färbung zu[6]).

[1]) Friedländer und Lazarus, Ann. Chem. Pharm. **229**, 245. [2]) Ibid. **86**, 125; **108**, 354; **140**, 143. [3]) Ibid. **164**, 155. [4]) Monatsh. Chem. **2**, 57. [5]) Hofmeister, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 688. [6]) Jaffé, ibid. **16**, 1511.

Kynurensäure schmilzt bei 253° bis 258° und zerfällt in Kohlendioxid und Kynurin, welches aus heissem Wasser beim schnellen Ausscheiden in Nadeln mit drei Molecülen Wasser, bei langsamer Abkühlung aber in wasserfreien, glänzenden, monosymmetrischen Prismen oder Tafeln krystallisirt, welche rein bitter schmecken und schwach alkalisch reagiren. Sein Hydrochlorat krystallisirt in Nadeln, welche leicht Salzsäure abgeben.

Kynurin schmilzt bei 201°, sublimirt nur schwierig beim stärkeren Erhitzen und siedet bei 300° unter Zersetzung, wobei eine ölige Flüssigkeit übergeht. Phosphorpentachlorid führt es in ein Monochlorchinolin über, das gut krystallisirt, aber sehr unbeständig ist. Erhitzt man Kynurin oder Kynurensäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome, so werden sie zu Chinolin reducirt, während Kaliumpermanganat sie zu Oxalorthoamidobenzoësäure oxydirt [1].

Kynurin hat demnach sehr grosse Aehnlichkeit mit dem isomeren Carbostyril; erhitzt man Orthoamidobenzaldehyd mit Malonsäure auf 120°, so entsteht die der Kynurensäure isomere Carbostyrilcarbonsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2.CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}C{-}CO.OH\\ \quad\;\; |\\N{=\!=}C.OH\end{matrix} + 2H_2O.$$

Dieselbe ist sehr wenig in Wasser, leichter in kochendem Weingeist löslich, aus dem sie in breiten Nadeln oder langen Spiessen krystallisirt, welche erst oberhalb 320° schmelzen [2].

(593) *α*-Oxycarbostyril, $C_9H_7NO_2$, bildet sich, wie oben angegeben, neben Carbostyril, dem es sehr ähnlich ist. Es schmilzt bei 190·5° und sublimirt beim stärkeren Erhitzen in feinen Nadeln. Aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich, wie die Orthonitrozimmtsäure, am Licht intensiv roth färben. Es ist eine starke einbasische Säure, welche Carbonate zersetzt; erwärmt man seine Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure, so färbt sie sich intensiv roth. Zinkstaub und Salzsäure reduciren es zu Carbostyril und Kaliumpermanganat oxydirt es zu Orthonitrobenzoësäure.

Erhitzt man sein Kaliumsalz mit Aethyljodid, so entsteht Aethyloxycarbostyril, $C_6H_9NO_2(C_2H_5)$, das aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn in prachtvollen, dicken Prismen krystallisirt, welche bei 73° schmelzen und sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Es ist eine starke Base (Friedländer und Ostermaier).

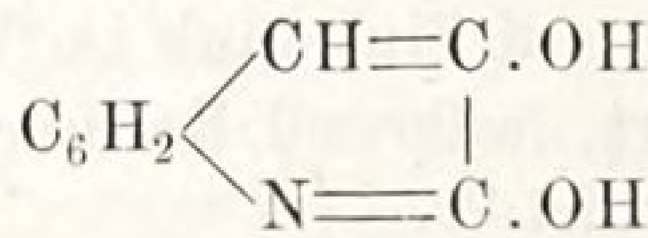
α-Carbostyril ist wohl eine Isonitrosoverbindung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\ \quad\;|\\N{-\!-}CO.\\|\\OH\end{matrix}$$

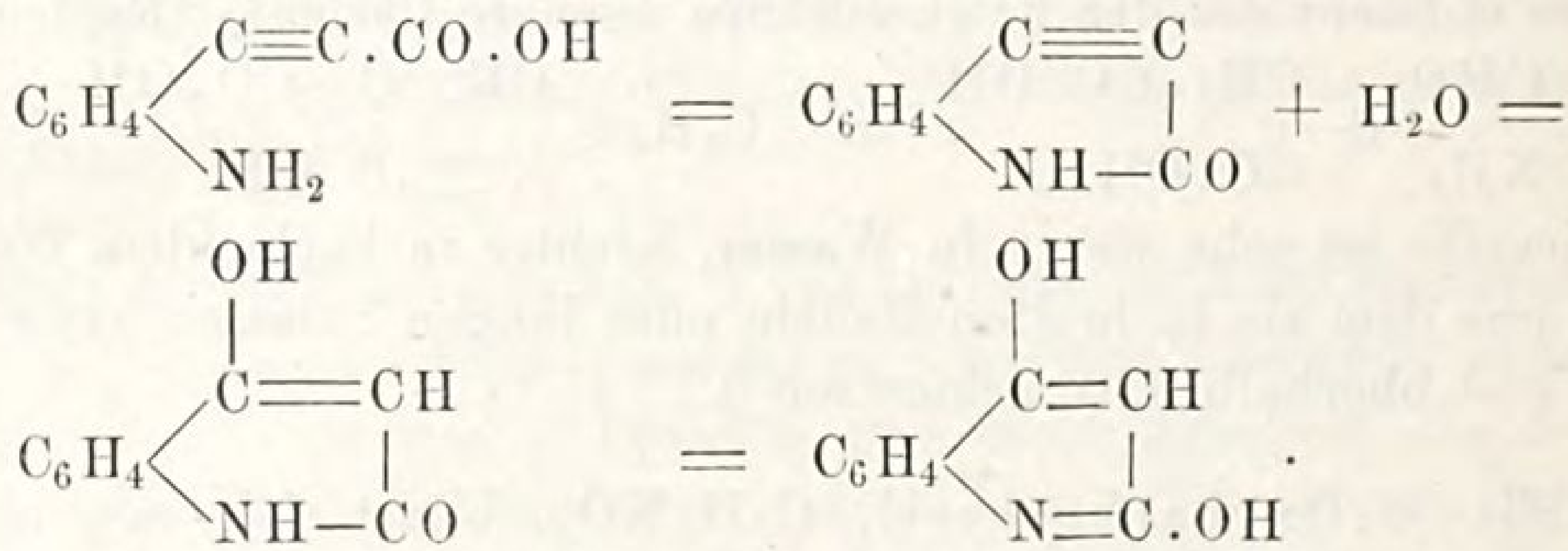
[1]) Kretschy, Monatsh. Chem. **5**, 16. [2]) Friedländer und Göhring, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 459.

Seine Oxydation zu Orthonitrobenzoësäure wird hiernach leicht verständlich.

β-Oxycarbostyril oder *α*-*β*-Dioxychinolin. Wenn man das aus Hydrocarbostyril erhaltene *α*-*β*-Dichlorchinolin (§. 561) mit verdünnter Salzsäure auf 120⁰ erhitzt, so entsteht *β*-Chlorcarbostyril, C_9H_6ClN, welches dem Carbostyril gleicht und bei 241⁰ bis 242⁰ schmilzt. Beim Schmelzen mit Kali geht es in *β*-Oxycarbostyril über, welches eine schwache Base ist, die aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser in Nadeln gefällt wird, welche oberhalb 300⁰ schmelzen und sublimiren. Es ist zugleich eine schwach einbasische Säure von folgender Constitution[1]:



γ-Oxycarbostyril oder *α*-*γ*-Dioxychinolin entsteht beim Erwärmen von Orthoamidophenylpropiolsäure mit Schwefelsäure:



Es verhält sich der *β*-Verbindung sehr ähnlich und krystallisirt in Nadeln, die oberhalb 320⁰ ohne zu schmelzen sich verflüchtigen[2]).

γ-Chlorocarbostyril, C_9H_6ClNO, entsteht beim Kochen der Amidosäure mit Salzsäure und krystallisirt aus heissem Weingeist in seideglänzenden, bei 246⁰ schmelzenden Nadeln, welche bei höherer Temperatur sublimiren. Erhitzt man es mit Phosphorpentachlorid, so entsteht *α*-*γ*-Dichlorchinolin, welches bei 67⁰ schmilzt.

γ-Bromocarbostyril, C_9H_6BrNO, erhält man beim Kochen der Amidopropiolsäure mit Bromwasserstoffsäure, sowie wenn man Aethylcarbostyril mit Bromdampf behandelt, wobei ein unbeständiges Additionsproduct entsteht, das sich leicht unter Bildung von Aethylbromcarbostyril zersetzt. Letzteres geht dann durch Erhitzen mit Salzsäure auf 120⁰ in *γ*-Bromcarbostyril über (Friedländer und Weinberg). Seine Constitution wird durch folgende tautomere Formeln ausgedrückt:



[1]) Friedländer und Weinberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2679.
[2]) Baeyer und Bloem, ibid. **15**, 2147.

Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 266° schmelzen. Zwischen den drei verwandten Säuren, der Orthoamidohydrozimmtsäure, Orthoamidozimmtsäure und Orthoamidopropiolsäure findet folgende bemerkenswerthe Beziehung statt. Die erste verwandelt sich sofort in ihr inneres Anhydrid; die zweite kann nur unter gewissen Bedingungen in dasselbe übergeführt werden, während es bei der dritten bis jetzt nicht gelungen ist, dasselbe zu erhalten; denn wenn sich die Seitenketten zu einem Ring schliessen, so geschieht dieses nur unter Addition von Wasser, Salzsäure u. s. w. an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome (Baeyer).

(594) Chinisatinsäure, $C_9H_7NO_4$. Wenn man eine Lösung von γ-Oxycarbostyril und Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure giesst, so scheidet sich ein ziegelrother Niederschlag von Nitroso-γ-Oxycarbostyril, $C_9H_6N_2O_3$, ab, welches aus Weingeist in kleinen, orangegelben Prismen krystallisirt und durch eine salzsaure Lösung von Zinndichlorid und nachfolgende Oxydation an der Luft in β-γ-Dioxycarbostyril, $C_9H_7NO_3$, verwandelt wird. Dasselbe, welches in langen Nadeln krystallisirt, wird durch Eisenchlorid zu Chinisatinsäure oxydirt.

Folgende Formeln stellen wahrscheinlich die Constitution dieser Verbindungen dar:

Nitroso-γ-Oxycarbostyril

$$C_6H_4\begin{cases} CO-CN.OH \\ \quad\;\; | \\ N{=\!=}C.OH \end{cases}$$

β-γ-Dioxycarbostyril

$$C_6H_4\begin{cases} \overset{OH}{\overset{|}{C}}{=\!=}C.OH \\ \quad\;\; | \\ N{=\!=}C.OH \end{cases}$$

Chinisatinsäure

$$C_6H_4\begin{cases} CO.CO.CO.OH \\ NH_2 \end{cases}.$$

Chinisatinsäure ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich, aus welchem sie in strohgelben Prismen krystallisirt. Ihre Alkalisalze sind fast farblos und leicht löslich; das Silbersalz ist ein gelbgrüner, sehr leicht veränderlicher Niederschlag.

Chinisatin, $C_9H_5NO_3$, entsteht beim Erhitzen von Chinisatinsäure auf 120° bis 125°, wobei sich die Krystalle ohne Formveränderung roth färben. In absolutem Alkohol lösen sie sich mit gelbrother Farbe; übergiesst man sie mit Wasser oder lässt sie an der Luft liegen, so gehen sie wieder in Chinisatinsäure über.

Die Constitution des Chinisatins wird durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt [1]):

$$C_6H_4\begin{cases} CO-CO \\ \quad\;\; | \\ NH-CO \end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases} CO-CO \\ \quad\;\; | \\ N{=\!=}C.OH \end{cases}.$$

1) Baeyer und Homolka, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 216.

Hydrazinverbindungen der Zimmtsäure[1]).

(595) Orthohydrazinzimmtsäure, $C_6H_4(N_2H_3)C_2H_2.CO_2H$. Um dieselbe darzustellen, löst man zehn Theile Orthoamidozimmtsäure in neun Theilen concentrirter Salzsäure und 70 Theilen heissem Wasser, lässt erkalten, bis sich Krystalle ausscheiden und fügt, unter Abkühlen und Umrühren, die berechnete Menge Natriumnitrit zu, worauf sich nach kurzer Zeit salzsaure Diazozimmtsäure als gelbliches Krystallpulver ausscheidet, welches durch eine Lösung von normalem Natriumsulfit in das Natriumsalz der Diazosulfozimmtsäure verwandelt wird. Durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure geht dasselbe in die Hydrazinverbindung über, welche durch Salzsäure in das Hydrochlorat der Orthohydrazinzimmtsäure übergeht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH.CO_2H\\ NH{-}NH.SO_3Na\end{array}\right. + H_2O + HCl =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH.CO_2H\\ NH{-}NH_3Cl\end{array}\right. + SO_4HNa.$$

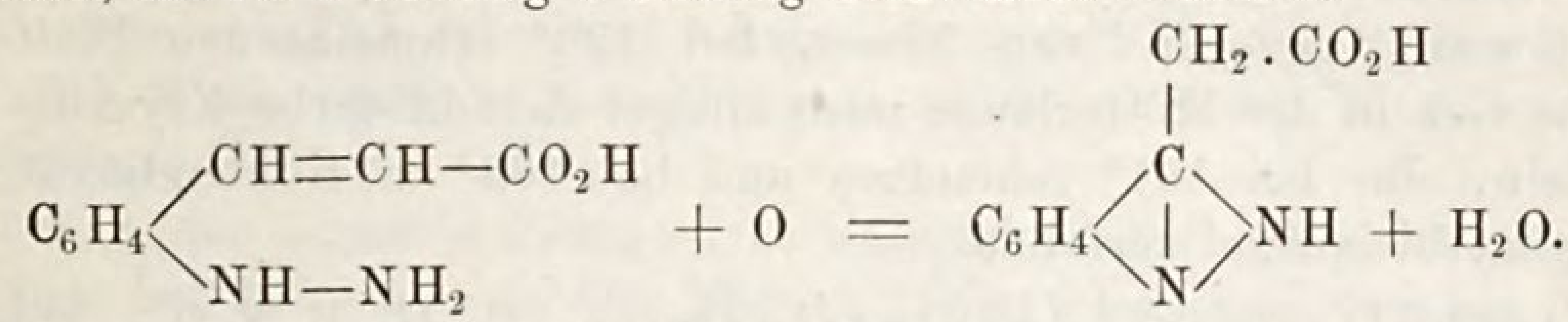
Löst man es in Wasser und setzt Natriumacetat zu, so scheidet sich die freie Hydrazinsäure in gelblichen Krystallen ab, welche in heissem Wasser sehr wenig löslich sind und beim Umkrystallisiren oder Eindampfen sich zersetzen. Ihre essigsaure Lösung bleicht Lackmus und Indigo. Sie reducirt Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung und schmilzt bei 171^0 unter Bildung von Essigsäure und Indazol (§. 502).

Orthohydrazincinnamanhydrid, $C_9H_8N_2O$. Diese Verbindung, welche auch Amidocarbostyril genannt wird, bildet sich beim Kochen von Natriumhydrazinsulfocinnamat mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche bei 127^0 schmelzen, ohne Zersetzung sublimiren und weder Fehling's Lösung noch Silberlösung reduciren. Es ist eine schwache Base, deren Hydrochlorat in schönen Prismen krystallisirt. Setzt man Natriumnitrit zu seiner schwach sauren Lösung, so scheidet sich Carbostyril aus, wonach es folgende Constitution hat:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH\\ \quad\;\;|\\ N{-}{-}{-}CO\\ |\\ NH_2\end{array}\right.$$

1) Fischer u. Kuzel, Ann. Chem. Pharm. **221**, 261; Fischer u. Tafel, ibid. **227**, 303.

(596) Indazolessigsäure, $C_9H_8N_2O_2$, entsteht sehr leicht, wenn man eine alkalische Lösung von Hydrazinzimmtsäure so lange mit Luft schüttelt, bis sie Fehling's Lösung nicht mehr reducirt:



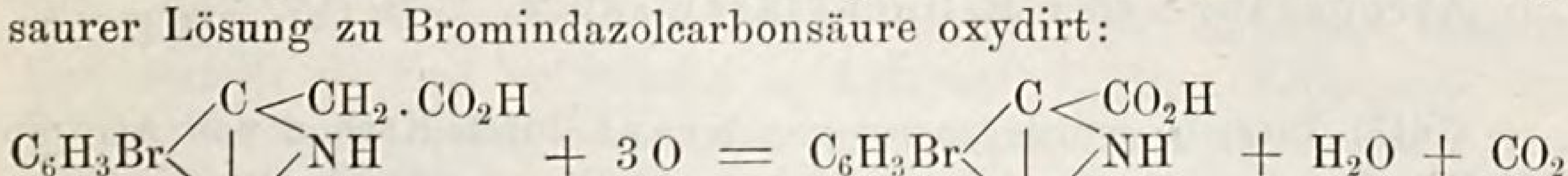
Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Indazolessigsäure aus, welche aus heissem Wasser in feinen, meist gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt, die bei 168° bis 170° in Kohlendioxid und Methindazol zerfallen.

Charakteristisch ist das Kupfersalz, $(C_9H_7N_2O_2)_2Cu + 2H_2O$, welches aus der schwach essigsauren Lösung durch Kupferacetat als blassgrüner, schleimiger, auch in heissem Wasser ganz unlöslicher Niederschlag gefällt wird, der aus heissem Alkohol in feinen Nädelchen krystallisirt, welche, im Vacuum getrocknet, ein äusserst leichtes Pulver bilden.

Indazolessigsäure verbindet sich auch mit Säuren.

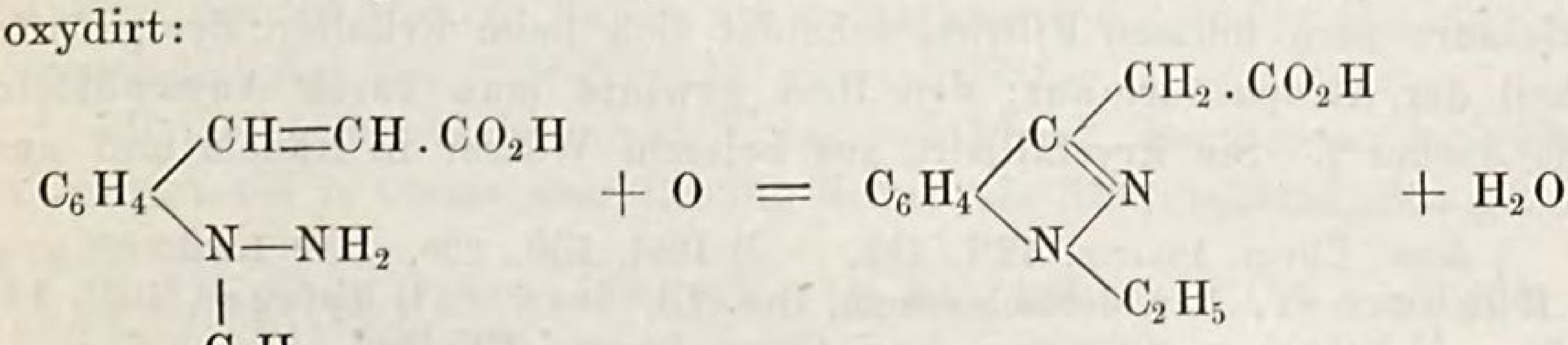
Monobromindazolessigsäure, $C_6H_3Br(CN_2H)CH_2.CO_2H$. Um dieselbe darzustellen, löst man Indazolessigsäure in verdünnter Salzsäure und das gleiche Gewicht Brom in Wasser, worauf man mischt. Der Niederschlag wird unter Anwendung von Thierkohle aus Eisessig und aus Wasser umkrystallisirt, wobei man sie in verfilzten Nadeln erhält, welche bei 200° unter heftiger Gasentwickelung schmelzen.

Monobromindazolcarbonsäure, $C_8H_5BrN_2O_2$. Während Indazolessigsäure durch die meisten Oxydationsmittel vollständig verbrannt wird, wird die Bromindazolessigsäure durch Chromoxid in essigsaurer Lösung zu Bromindazolcarbonsäure oxydirt:



Sie ist in Wasser und verdünnter Salzsäure fast unlöslich und krystallisirt aus heissem Eisessig in verfilzten Nädelchen, welche leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° zerfällt sie in Kohlendioxid und Bromindazol.

Aethylisidindazolessigsäure, $C_{11}H_{12}N_2O_2$. Wenn man Nitroorthoäthylamidozimmtsäure mit Zink und Essigsäure reducirt, so entsteht die entsprechende Hydrazinsäure, welche sich an der Luft rasch oxydirt:



Die so erhaltene Aethylisindazolessigsäure scheidet sich aus heissem Wasser als Oel aus, welches bald zu feinen Blättchen erstarrt, die bei 131° schmelzen. Löst man sie in Chloroform und setzt Ligroïn zu, so erhält man Aggregate von feinen, bei 126° schmelzenden Blättchen, welche sich in der Mutterlauge nach einiger Zeit in derbe Krystalle verwandeln, die bei 131° schmelzen und bei 162° in Kohlendioxid und Aethylmethisindazol zerfallen.

Aethylbromisindazolessigsäure, $C_{11}H_{11}B_2N_2O_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine essigsaure Lösung der vorhergehenden Verbindung. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in fächerförmig vereinigten Nadeln.

Aethylbromisindazolcarbonsäure, $C_{10}H_9BrN_2O_2$, erhält man durch Oxydation der vorhergehenden Verbindung, wobei als Zwischenproduct ihr Aldehyd entsteht:



Derselbe krystallisirt aus Holzgeist in langen Prismen, welche bei 88° schmelzen und sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Die Säure bildet eigenthümlich gekrümmte Nädelchen, die gegen 210° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und Aethylbromisindazol zerfallen.

Atropasäure oder α-Phenylacrylsäure, $C_6H_5 . C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO_2H}$.

(597) Dieselbe wurde zuerst von Kraut durch Kochen von Atropin mit Barytwasser erhalten [1]) und Lossen stellte sie durch Erhitzen desselben mit Salzsäure dar [2]), wobei die zunächst entstehende Tropasäure, $C_6H_5CH(CH_2 . OH)CO_2H$, in Wasser und Atropasäure zerfällt. Sie entsteht auch beim Kochen von Aethyl-Atrolactinsäure, $C_6H_5 . C(CH_3)OH . CO_2H$, mit Salzsäure [3]) und beim Erhitzen von Chlorhydropasäure mit Natronlauge [4]).

Um sie darzustellen, kocht man einen Theil Atropin mit zwei Theilen Baryumhydroxid und zwanzig Theilen Wasser während 15 Stunden am Rückflusskühler, dampft dann etwas ein und filtrirt. Auf Zusatz von Salzsäure zum heissen Filtrat, scheidet sich beim Erkalten der grösste Theil der Atropasäure aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether [5]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und aus

1) Ann. Chem. Pharm. **128**, 282. 2) Ibid. **138**, 230. 3) Ladenburg u. Rügheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2042. 4) Spiegel, ibid. **14**, 237. 5) Fittig u. Wurster, Ann. Chem. Pharm. **195**, 147.

Weingeist in monoklinen Tafeln, welche bei 106° bis 107° schmelzen, mit Wasserdampf flüchtig sind und unter Zersetzung gegen 267° sieden. Von Chromsäurelösung wird sie zu Benzoësäure oxydirt, und beim Schmelzen mit Kali entstehen Ameisensäure und Phenylessigsäure.

Mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbindet sie sich zu Hydropasäure.

Von der isomeren Zimmtsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie sich bei 19° schon in 692 Theilen Wasser löst und dass sie in neutraler Lösung nicht von Manganchlorid gefällt wird.

Calciumatropat, $(C_9H_7O_2)Ca + 5H_2O$, bildet grosse, monokline Krystalle, welche sich bei 18° in 43 Theilen Wasser lösen (Kraut).

Isatropasäuren, $C_{18}H_{16}O_4$. Lossen fand, dass sich beim Erhitzen von Atropin mit Salzsäure neben Atropasäure und Tropasäure auch Isatropasäure bildet [1]). Fittig und Wurster beobachteten dann, dass dieselbe schon in kleiner Menge entsteht, wenn man Atropasäure aus kochendem Wasser umkrystallisirt, reichlicher beim längeren Kochen oder beim Erhitzen der Säure für sich [2]), worauf Fittig fand, dass sie hierbei zwei isomere Säuren bilden [3]).

α-Isatropasäure ist das Hauptproduct und wird fast ausschliesslich gebildet, wenn man Atropasäure in einem verschlossenen Kölbchen 24 bis 36 Stunden lang allmälig auf 140° bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten erwärmt man mit etwas Essigsäure oder Alkohol, lässt wieder erkalten, giesst die gefärbte Flüssigkeit ab und krystallisirt den Rückstand aus Essigsäure um. Sie bildet kleine, zu Krusten oder Warzen vereinigte Krystalle, welche bei 237° bis 237·5° schmelzen, in Wasser sehr wenig und fast nicht in Aether löslich sind. Bei langsamer Destillation zerfällt sie fast vollständig in Antronol, $C_{16}H_{14}$, Kohlenoxid und Kohlendioxid, während, wenn man rasch erhitzt, sich ausserdem Atronsäure, $C_{17}H_{14}O$, bildet, ein Theil der α-Säure unverändert übergeht und ein anderer sich in die β-Säure verwandelt.

Sie verbindet sich nicht mit Brom in der Kälte und wird von Wasser und Natriumamalgam nicht verändert [4]).

β-Isatropasäure entsteht in relativ grösserer Menge beim Kochen mit Wasser und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden, quadratischen Tafeln und aus Essigsäure entweder in durchsichtigen, dicken, vierseitigen Tafeln oder in anscheinend octoëdrischen, zu Drusen vereinigten Krystallen, die ein Molecül Essigsäure enthalten. Sie schmilzt bei 206° und verwandelt sich bei 220° bis 225° in die α-Säure.

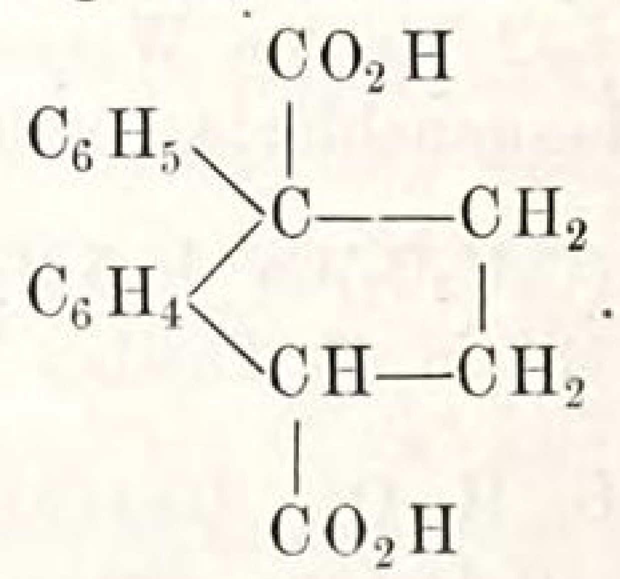
Beide Säuren verhalten sich chemisch gleich. Bei der Oxydation mit Chromtrioxid in essigsaurer Lösung liefern sie Kohlendioxid, Essigsäure,

1) Ann. Chem. Pharm. **138**, 237. 2) Ibid. **195**, 147. 3) Ibid. **206**, 34. 4) Kraut, ibid. **148**, 246.

Orthobenzoylbenzoësäure, $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$, und Anthrachinon, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_4$.

Diese Verbindungen, sowie die anderen Zersetzungsproducte, werden später beschrieben.

Die zwei Isatropasäuren scheinen nur physikalisch isomer zu sein und haben wahrscheinlich folgende Constitution:



Phenylhydroxyacrylsäuren.

(598) Die zwei isomeren Säuren, welche der Theorie nach existiren sollen:

$$\overset{\alpha}{C_6H_5.CH{=}C(OH)CO_2H} \qquad \overset{\beta}{C_6H_5.C(OH){=}CH.CO_2H}$$

sind nicht bekannt, da sie sofort in die isomere Phenylglycidsäure übergehen (§. 574). Man kennt aber Derivate derselben.

Phenoxylzimmtsäure, $C_6H_5.CH{=}C(OC_6H_5)CO_2H$, entsteht, neben Zimmtsäure, wenn man Natriumphenylglycolat (§. 69) mit Benzaldehyd und Acetanhydrid erhitzt, und krystallisirt aus Weingeist in schönen Prismen, welche bei 179° bis 180° schmelzen [1]).

α-Chlorzimmtsäure oder Phenyl-*α*-chloracrylsäure, $C_6H_5.CH{=}CCl.CO_2H$, entsteht, neben der *β*-Säure, durch Einwirkung von weingeistigem Kalium auf Phenyldichlorpropionsäure. Sie bildet das Hauptproduct und lässt sich leicht von der isomeren Säure durch ihr in Weingeist schwer lösliches Kaliumsalz trennen [2]). Man erhält sie auch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumchloracetat [3]), und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Aethylester der Benzoylessigsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$, wobei man die Bildung der *β*-Säure erwarten sollte, die sich auch wohl zuerst bildet, aber leicht in die *α*-Säure übergeht, gerade wie es bei der entsprechenden Bromverbindung der Fall ist [4]).

α-Chlormilchsäure krystallisirt aus Petroleumäther in langen, dünnen Nadeln, welche bei 142° schmelzen, wenig in kaltem und etwas reichlicher in heissem Wasser löslich sind.

[1]) Oglialoro, Gaz. chim. ital. **10**, 481. [2]) Jutz, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 758. [3]) Plöchl, ibid. **15**, 1945. [4]) Perkin, Journ. chem. Soc. 1885, **1**, 256.

β-Chlorzimmtsäure oder Phenyl-β-chloracrylsäure, $C_6H_5.CCl{=}CH.CO_2H$, bildet längliche, bei 114° schmelzende Blättchen.

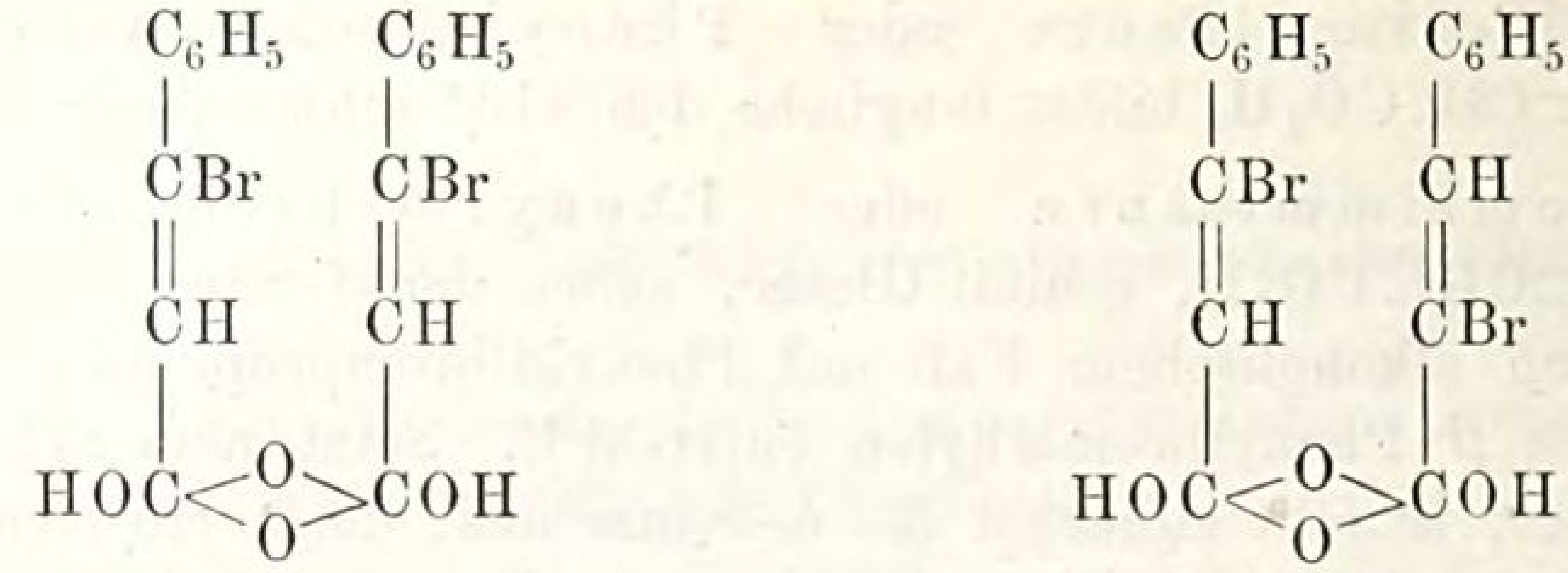
α-Bromzimmtsäure oder Phenyl-α-bromacrylsäure, $C_6H_5.CH{=}CBr.CO_2H$, erhielt Glaser, neben der β-Säure, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenyldibrompropionsäure[1]), wobei zugleich β-Phenylbromäthylen entsteht[2]). Setzt man Salzsäure zu dem Product, so fällt zunächst die α-Säure aus, dann ein Gemisch der Isomeren und zuletzt die β-Säure, welche das Hauptproduct ist. α-Bromzimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, vierseitigen Nadeln, welche bei 130° bis 131° schmelzen[3]).

β-Bromzimmtsäure oder Phenyl-β-bromacrylsäure, $C_6H_5.CBr{=}CH.CO_2H$, ist in kochendem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich daraus in grossen, sechsseitigen Tafeln ab, welche bei 120° schmelzen und bei der Destillation oder beim Kochen mit Jodwasserstoff in die α-Säure übergehen; auch ihre Ester verwandeln sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in die der α-Säure und beide werden von Phosphorpentachlorid in dasselbe Bromcinnamylchlorid, $C_6H_5.C_2HBr.COCl$, verwandelt, welches eine ölige Flüssigkeit ist und sich mit Wasser wieder zu der α-Säure umsetzt[4]).

Durch Vereinigung von Bromwasserstoff mit Phenylpropiolsäure, $C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H$, erhielten Michael und Browne eine dritte Bromzimmtsäure, welche in langen, flachen Nadeln oder rhombischen Tafeln krystallisirt und bei 158·5° schmilzt und beim Auflösen in Schwefelsäure und in Benzoylessigsäure übergeht (§. 570)[5]). Erlenmeyer dagegen fand, dass die Säure, welche sich so bildet, bei 153·5° schmilzt und beim Behandeln mit Sodalösung wieder Phenylpropiolsäure, neben Phenylacetylen und β-Bromstyrol, liefert. Concentrirte Schwefelsäure führt sie in Benzoylessigsäure und Acetophenon über, während durch Einwirkung von Bromwasserstoff in der Wärme sie in Acetophenon und wenig Phenylacetaldehyd zersetzt wird. Sättigt man aber ihre Lösung in Eisessig mit Bromwasserstoff, so entsteht eine bei 159° bis 160° schmelzende isomere Säure, die wohl mit der von Michael und Browne identisch ist, und beim Erhitzen mit Bromwasserstoff ebenfalls Acetophenon neben viel Phenylacetaldehyd liefert.

Nach Erlenmeyer's Ansicht ist die niedriger schmelzende Säure eine Verbindung von zwei Molecülen β-Bromzimmtsäure und die andere eine von gleichen Molecülen der α- und β-Säure[6]):

[1]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 330. [2]) Barisch, Journ. prakt. Chem. [2] **20**, 173. [3]) Glaser; Plöchl; Barisch, loc. cit. [4]) Anschütz und Selden, ibid. **20**, 1382. [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1378. [6]) Ibid. **19**, 1936.



Wislicenus dagegen nimmt an, dass diese vier Bromzimmtsäuren dasselbe Moleculargewicht haben und sich von zwei „geometrisch isomeren" Zimmtsäuren ableiten, welche in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die Fumarsäure zur Maleïnsäure (Bd. III, §. 649). Von diesen ist allerdings nur eine bekannt, deren Constitution wohl durch Fig. 22 dargestellt wird; die andere (Fig. 23) ist noch zu entdecken.

Fig. 22.

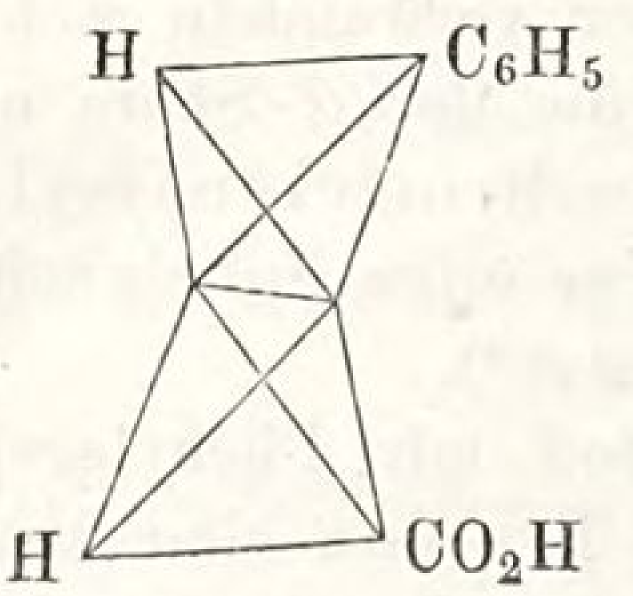
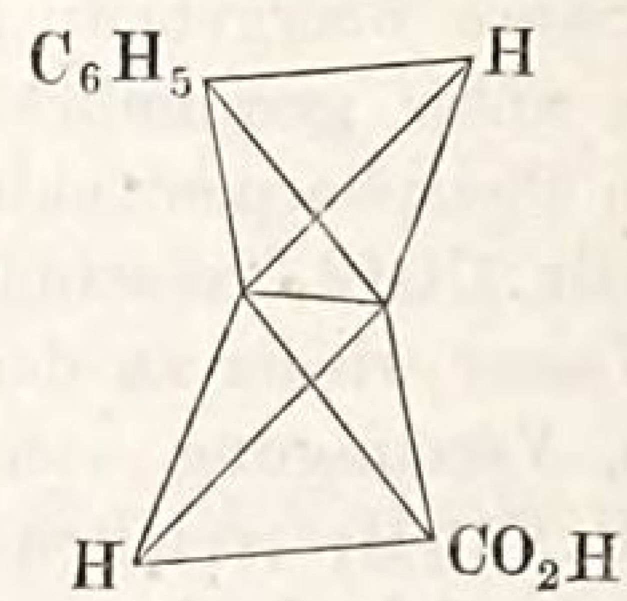


Fig. 23.



Dass jede zwei derselben Monobromderivate liefern kann, ist leicht einzusehen [1]).

(599) Orthonitro-β-Oxyzimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)C(OH)=CH.CO_2H$, erhält man durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Orthonitrophenylchlormilchsäure (§. 573); sie krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Nadeln, welche sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxid und Bildung von etwas Indigo zersetzen [2]).

Paranitro-β-oxyzimmtsäure entsteht, neben Paranitrochlorstyrolen und Paranitrophenylchlormilchsäure, durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Natriumparanitrocinnamat und bildet kleine Krystalle, welche sich beim Erhitzen zersetzen [3]).

Paranitrophenylnitroacrylsäure oder α-4-Dinitrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)CH=C(NO_2)CO_2H$, scheidet sich, wenn man eine Lösung von Paranitrozimmtsäure und Schwefelsäure in auf -20^0 abgekühlte Salpeterschwefelsäure einlaufen lässt, in schneeweissen, flimmernden Blättchen aus, welche schon bei 0^0 Kohlendioxid abspalten und in wässeriger Lösung glatt in letzteres und in ω-4-Dinitrostyrol zerfallen (§. 485).

Aethylparanitrophenylnitroacrylat, $C_6H_4(NO_2)C_2H(NO_2)CO_2.C_2H_5$, entsteht, wenn man Aethylparanitro-

[1]) Räumliche Anordnung der Atome, 47. [2]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2262. [3]) Erlenmeyer, ibid. **14**, 1868.

cinnamat in ein abgekühltes Gemisch von zwei Theilen concentrirter Salpetersäure und vier Theilen Schwefelsäure einträgt und die Lösung auf Eis giesst. Aus heissem Benzol krystallisirt es in glänzend weissen, flimmernden Blättchen, welche bei 109° bis 110° schmelzen und durch Chromsäure zu Paranitrobenzoësäure oxydirt werden. Beim längeren Kochen mit Wasser wird es in Paranitrobenzaldehyd, Alkohol, Nitromethan und Kohlendioxid gespalten:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}C(NO_2)CO.OC_2H_5\\ NO_2\end{matrix}\right. + 2H_2O =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\ NO_2\end{matrix}\right. + HO.C_2H_5 + CH_3NO_2 + CO_2.$$

Bei Einwirkung von Schwefelsäure findet eine ähnliche Zersetzung statt, wobei aber das Nitromethan unter Bildung von Hydroxylamin zersetzt wird, welches sich mit dem Nitrobenzaldehyd zu Paranitrobenzaldoxim vereinigt.

Krystallisirt man den Ester aus Alkohol, so wirkt er darauf ein, und es entsteht Aethylparanitrophenyläthoxynitropropionat, $C_6H_4(NO_2)CH(OC_2H_5)CH(NO_2)CO_2.C_2H_5$, welches in monoklinen Prismen krystallisirt und bei 52° schmilzt. Andere Alkohole bilden ähnliche Verbindungen [1].

Metanitrophenylnitroacrylsäure oder α-3-Dinitrozimmtsäure, ist noch unbeständiger als die Paraverbindung und zerfällt sofort in Kohlendioxid und ω-3-Dinitrostyrol. Ihren Aethylester erhält man durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Aethylmetanitrocinnamat; er krystallisirt aus Aether in dicken, glänzenden, asymmetrischen Tafeln. Gegen Ammoniak und Alkohole verhält er sich wie die Paraverbindung; beim Kochen mit Wasser zerfällt er in Metanitrobenzaldehyd, Nitromethan, Alkohol und Kohlendioxid [2].

Oxyphenylacrylaldehyde, $C_6H_4<^{OH}_{CH=CH.CHO}$.

(600) Cumaraldehyd. Wenn man in eine auf 50° erwärmte, schwach alkalische Lösung von Helicin eine wässerige Lösung von Acetaldehyd einlaufen lässt, so entsteht Glykocumaraldehyd:

$$C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{CHO} + CH_3.CHO = C_6H_4<^{OC_6H_{11}O_5}_{CH=CH.CHO} + H_2O.$$

Derselbe krystallisirt in feinen Nadeln und wird von Emulsin in Zucker und Cumaraldehyd gespalten, welcher lange, feine, schwach aromatisch riechende Nadeln bildet, die bei 133° schmelzen.

[1]) Friedländer und Mähly, Ann. Chem. Pharm. 229, 210. [2]) Friedländer u. Lazarus, ibid. 229, 233.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser geht der Glykocumaraldehyd in den betreffenden Alkohol über, welcher ebenfalls in Nadeln krystallisirt und durch Spaltung mit Emulsin den Cumaralkohol, $C_6H_4(OH)C_2H_2.CH_2.OH$, liefert, eine ölige Flüssigkeit, welche von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird [1].

Es gelang Tiemann und Kees nicht, Cumaraldehyd durch Condensation von Salicylaldehyd und Acetaldehyd darzustellen. Dagegen gelingt diese Reaction bei den Nitrosalicylaldehyden, wenn man sie in alkalischer Lösung mit Acetaldehyd zusammenbringt [2].

α-Nitrocumaraldehyd, $C_6H_3(NO_2)(OH)C_3H_3O$ (5 : 2 : 1), ist ziemlich leicht in Weingeist und sehr schwer in heissem Wasser löslich, aus welchem er in Büscheln von gelben Nadeln krystallisirt, welche unter Zersetzung bei 200⁰ schmelzen.

β-Nitrocumaraldehyd (3 : 2 ; 1) krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in glänzenden, goldgelben Nadeln und löst sich in heissem Wasser reichlich mit intensiver Orangefarbe; die Lösung färbt die Haut ziegelroth; beim Erkalten scheidet er sich in langen feinen Nadeln ab. Beide Aldehyde reduciren ammoniakalische Silberlösung und bilden Phenylhydrazinverbindungen.

Oxyphenylacrylsäuren, $C_6H_4<^{OH}_{CH=CH.CO_2H}$.

(601) Cumarsäure. Dieselbe findet sich neben Cumarin, welches ihr Anhydrid ist, im Steinklee und in den Fahamblättern [3]. Delalande und Bleibtreu erhielten sie durch Eindampfen von Cumarin mit Kalilauge, und Fischer und Kuzel stellten sie aus Orthoamidozimmtsäure durch die Diazoreaction dar [4]. Am besten erhält man sie, indem man 3·5 g Natrium in 60 bis 70 ccm Alkohol löst, 10 g Cumarin zusetzt und eine bis zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, worauf man Wasser zusetzt, den Alkohol durch Kochen verjagt und mit Salzsäure fällt. Der Niederschlag wird in kalter Natriumcarbonatlösung aufgenommen, wobei etwas Cumarin ungelöst bleibt, das man durch Ausschütteln mit Aether entfernt, worauf man die Cumarsäure wieder mit Salzsäure abscheidet und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt [5]. Sie krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 207⁰ bis 208⁰ schmelzen [3]), wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und leicht in Weingeist löslich sind. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt sie sich sublimiren; bei der Destillation zersetzt sie sich aber unter Bildung von Phenol und anderen Körpern, und mit Kali geschmolzen wird sie in Salicylsäure und Essigsäure gespalten.

1) Kees u. Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1955. 2) Miller und Kinkelin, ibid. **20**, 1931. 3) Zwenger, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **8**, 30. 4) Ibid. **221**, 272. 5) Fittig, ibid. **226**, 351.

Ihre Lösung in Ammoniak und den Alkalien zeigt eine charakteristische maigrüne Fluorescenz.

Cumarate. Die Metallsalze sind von Zwenger untersucht worden. Ihre Ester u. s. w. werden nach Cumarin beschrieben.

Acetylcumarsäure, $C_6H_4(OCO.CH_3)C_2H_2.CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat und krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche bei 146° schmelzen [1]).

Cumarin, $C_9H_6O_2$. Vogel gab 1820 an, dass die Tonkabohnen, die Samen von *Dipterix odorata*, welcher Baum in Cayenne einheimisch ist und von den Eingeborenen Cumaru (*coumarou*) genannt wird, Benzoësäure enthalten, und dass er durch die Aehnlichkeit des Geruchs der Tonkabohnen mit dem Steinklee (*Melilotus officinalis*) geleitet, diese Säure auch in letzterem und im Waldmeister (*Asperula odorata*) aufgefunden habe [2]). Guibort zeigte aber, dass der krystallinische Bestandtheil der Tonkabohnen oder deren Stearopten ein eigenthümlicher Körper ist, den er Coumarin nannte [3]). Boullay und Boutron-Charlard bestätigten dessen Angabe [4]), und Guillemette zeigte, dass der Steinklee dieselbe Verbindung enthält [5]), welche von Kossmann [6]) und von Bleibtreu [7]) im Waldmeister nachgewiesen wurde. Letzterer fand Cumarin auch im Ruchgras (*Anthoxanthum odoratum*); es kommt ferner im blauen Steinklee (*Melilotus coeruleus*), der zur Bereitung des Kräuterkäses dient, und im Riesenklee (*Melilotus vulgaris* [8]), sowie in *Orchis fusca* [9]) und in den wohlriechenden Blättern von *Angraecum fragraus*, einer Orchidee, welche in Réunion unter dem Namen Faham als Thee benutzt wird, vor [10]). Nach Rother enthalten die Schoten von *Myroxylon Pareirae*, des Perubalsambaumes (§. 258) zwei Procent Cumarin [11]).

Synthetisch wurde es von Perkin dargestellt, indem er Natriumsalicylaldehyd mit Acetanhydrid erhitzte [12]); er erhielt es dann noch einfacher durch Kochen des Aldehyds mit dem Anhydrid und Natriumacetat [13]). Hierbei entsteht zunächst Acetylcumarsäure, welche beim Erhitzen in Essigsäure und Cumarin zerfällt [14]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}O.CO.CH_3\\CH{=}CH.CO.OH\end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}O{-\!\!-}CO\\ \quad\quad\;|\\CH_2{=}CH_2\end{array}\right. + HO.CO.CH_3.$$

Es entsteht auch in kleiner Menge, wenn man Aepfelsäure mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt [15]):

1) Tiemann und Herzfeld, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 284. 2) Gilbert's Ann. 61, 161. 3) Drogues simples. 4) Berzelius, Jahresb. 7, 237; siehe auch Delalande, Ann. Chem. Pharm. 45, 332; Wöhler, ibid. 98, 66. 5) Ibid. 14, 324. 6) Ibid. 52, 387. 7) Ibid. 59, 177. 8) Reinsch, Jahresb. Chem. 1867, 439. 9) Bley, Pharm. Centralb. 1858, 827. 10) Gobley, Journ. prakt. Chem. 50, 286. 11) Yearbook Pharm. 1885, 168. 12) Ann. Chem. Pharm. 147, 230. 13) Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1599. 14) Tiemann und Herzfeld, loc. cit. 15) v. Pechmann, ibid. 17, 929.

$$C_6H_5.OH + \begin{array}{ll} CO.OH & CO.OH \\ | & | \\ CH(OH)- & CH_2 \end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} O-CO \\ \quad\;\; | \\ CH=CH_2 \end{array}\right. + CO + 3H_2O.$$

Cumarsäure löst sich in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure langsam auf und geht dabei in Cumarin über, welches sich nach längerem Stehen auf Zusatz von Wasser zum Theil abscheidet (Fittig).

Cumarin ist in kaltem Wasser kaum löslich und krystallisirt aus kochendem in kleinen, rhombischen Blättchen, und aus der ätherischen Lösung scheidet es sich in grösseren rhombischen Krystallen ab, welche bei 67° schmelzen. Nach Perkin siedet es bei 290° bis 290·5°; sein Dampf wirkt kräftig auf das Gehirn (Delalande). Welche Veränderung es im thierischen Organismus erleidet, konnte Bleibtreu nicht feststellen, da es in grösseren Gaben betäubend wirkt, was Versuche zur Entscheidung der Frage verhinderte. Von Natriumamalgam und Wasser wird es, wie auch Cumarsäure, in Hydrocumarsäure verwandelt.

Cumarin wird in der Parfümerie und zur Darstellung von Waldmeisteressenz verwendet. Bleibtreu sagt darüber: „Die treffliche Würze, welche den Maiwein auszeichnet, ist nichts Anderes als das Aroma dieses Stearoptens, und ein rein wissenschaftlicher, mit Cumarin bereiteter Maitrank, hatte sich von Seiten einer Anzahl jüngerer Bonner Docenten des entschiedensten Beifalls zu erfreuen." Rembertus Dodonaeus, der berühmte Botaniker und Leibarzt Maximilians II., erwähnt schon der Sitte, Waldmeister in Wein zu thun, „um das Herz froh und die Leber gesund zu machen".

Wenn man ein Molecül Cumarin mit zwei Molecülen Aetznatron kocht, so entsteht eine Lösung, welche über Schwefelsäure zu einem gelben, gummiartigen Schleim eintrocknet, der, auf 100° erhitzt, sich in eine krystallinische Masse verwandelt, von der empirischen Formel $C_9H_6O_2(NaOH)_2$. Säuren scheiden daraus wieder Cumarin ab. Erhitzt man auf 150°, so entsteht die Verbindung $C_9H_6O_2(Na_2O)$, welche kein basisches Natriumcumarat ist, indem sie von Säuren unter Bildung einer braunen, plastischen Masse zersetzt wird. Kali bildet eine ähnliche Verbindung, $C_9H_6O_2(KOH)_2$, so wie auch Baryt, dessen Verbindung ein amorpher, zerfliesslicher Körper von der Formel $C_9H_6OBa(OH)_2$ ist. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Natroncumarins die Silberverbindung $C_9H_6O_2(Ag_2O)$ als canariengelben Niederschlag, welcher beim Erhitzen oder durch Einwirkung von Salpetersäure wieder in Cumarin übergeht [1]).

Löst man Cumarin in concentrirter Bromwasserstoffsäure und leitet Bromwasserstoff in die auf 0° abgekühlte Lösung, so scheiden sich Krystalle ab, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder lösen. Nach längerem Stehen aber erscheinen grosse, glänzende, durchsichtige Kry-

[1]) Williamson, Journ. chem. Soc. 1875, 850; siehe auch Ebert, Ann. Chem. Pharm. 216, 139.

stalle, welche aber aus der Flüssigkeit entfernt unter Entwickelung von Bromwasserstoff zu einem Pulver von Cumarin zerfallen [1]).

(602) Methylcumarinsäure oder α-Methylcumarsäure, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2.CO_2H$, erhielt Perkin durch Erhitzen von Natroncumarin mit Methyljodid [2]) und Ebert, indem er eine Lösung gleicher Molecüle Cumarin, Methyljodid und Natrium in Methylalkohol einige Stunden im Wasserbade erwärmte [3]). Sie ist leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in schönen, monosymmetrischen Prismen oder Tafeln, welche bei 88° bis 89° schmelzen.

Dimethylcumarinat, $C_6H_4(OCH_3)CH_2.CO_2.CH_3$, erhielt Perkin bei Anwendung von überschüssigem Methyljodid. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 275° bis 276° siedet.

β-Methylcumarsäure wurde von Perkin durch Erhitzen von Methylsalicylaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat gewonnen, und Ebert erhielt sie, indem er eine Lösung von einem Molecül Cumarsäure, einem Molecül Natrium und zwei Molecülen Methyljodid in Methylalkohol erhitzte und den so gebildeten Dimethylester verseifte. Wie Perkin fand, bildet sie sich auch, wenn man die α-Säure auf ihren Siedepunkt erhitzt, oder ihre concentrirte, alkoholische Lösung dem Sonnenlicht aussetzt, wobei die β-Säure anfängt auszukrystallisiren. Auch wenn man Sonnenlicht auf die geschmolzene α-Säure concentrirt, geht sie in die β-Verbindung über. Diese Veränderung wird nur durch die violetten und ultravioletten Strahlen bewirkt.

β-Methylcumarsäure krystallisirt in kleinen, monosymmetrischen Prismen, welche erst bei 182° bis 183° schmelzen und ziemlich löslich in Alkohol sind.

β-Dimethylcumarat bildet sich auch beim Erhitzen von Dimethylcumarinat und ist eine stark lichtbrechende, dicke, bei 293° siedende Flüssigkeit, deren Dampf das specif. Gewicht 6·25 bis 6·78 hat [4]).

β-Methylcumaramid, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2.CO.NH_2$, entsteht, wenn man die α- oder β-Säure mit Phosphorchlorid und das Product mit Ammoniak behandelt. Es krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 191° bis 192° schmelzen (Perkin).

Aethylcumarinsäure oder α-Aethylcumarsäure, $C_6H_4(OC_2H_5)C_2H_2.CO_2H$, wurde ebenfalls von Perkin und von Ebert [5]) untersucht. Sie ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Blättchen und aus verdünntem Weingeist in stark lichtbrechenden Tafeln, welche bei 103° bis 104° schmelzen.

1) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 226, 347. 2) Journ. chem. Soc. 1877, 1, 414; ibid. 1881, 409. 3) Ann. Chem. Pharm. 216, 160. 4) Ebert, ibid. 226, 353. 5) loc. cit. 139.

Calciumäthylcumarinat, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, strahlenförmig gruppirten Nadeln.

Diäthylcumarinat, $C_6H_4(OC_2H_5)C_2H_2 . CO_2 . C_2H_5$, ist eine bei 290° bis 291° siedende Flüssigkeit.

β-Aethylcumarsäure wurde von Perkin aus Aethylsalicylaldehyd und von Ebert aus Cumarsäure gewonnen. Sie entsteht auch beim Erhitzen der *α*-Säure und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen glänzenden Nadeln und aus Weingeist in kleinen Prismen, welche bei 135° schmelzen.

Calciumäthylcumarat, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in grossen harten Nadeln und ist viel schwerer löslich als Aethylcumarinat.

Diäthylcumarat ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 302° bis 304° siedet.

Die Ursache der Isomerie der Alkylcumarinsäuren und Alkylcumarsäuren beruht wohl auf geometrischer Isomerie (§. 599). Chemisch verhalten sie sich gleich. So liefern beide äthylirte Säuren bei der Oxydation Aethylsalicylaldehyd und werden von Natriumamalgam und Wasser in Aethylmelilotsäure (§. 563) verwandelt. Mischt man Lösungen von Aethylcumarinsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff, so entsteht Aethylphenyldibrompropionsäure, $C_6H_4(OC_2H_5)CHBr . CHBr . CO_2H$, welche kleine Krystalle bildet, die unter Zersetzung bei 155° schmelzen. Dieselbe Säure wird aus Aethylcumarsäure erhalten, welche sich aber mit Brom viel langsamer verbindet. Die methylirten Säuren verhalten sich ganz ähnlich.

Durch Einwirkung von alkoholischem Kali gehen die Bromverbindungen in Alkylphenylbromacrylsäuren über.

Melilotsaures Cumarin, $C_{18}H_{16}O_5$. Nach Zwenger und Bodenberger enthält der Steinklee kein freies Cumarin, sondern diese Verbindung. Sie krystallisirt in Tafeln, welche kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind, bei 128° schmelzen und von Ammoniak in ihre Bestandtheile zerlegt werden [1]). Ihre Constitution kann durch folgende Formel ausgedrückt werden [2]):

$$O\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4 . CH_2-CH_2 . CO_2H \\ CO . CH{=}CH . C_6H_4 . OH \end{array}\right. .$$

Thiocumarin, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH{=}CH \\ \quad\quad\;\; | \\ O{-}{-}CS \end{array}\right.$, entsteht durch Erhitzen von Cumarin mit Phosphorpentasulfid und krystallisirt aus Alkohol in langen, goldgelben Nadeln, welche bei 101° schmelzen, beim stärkeren Erhitzen

[1]) Ann. Chem. Pharm. **126**, 257. [2]) Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 665.

sublimiren und keinen charakteristischen Geruch besitzen. Erwärmt man es mit Kalilauge, so geht es wieder in Cumarin über.

Cumaroxim, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH\\ \quad\,| \qquad\quad |\\ O{-\!\!-}C{=}N.OH\end{array}\right.$, erhält man durch Einwirkung von Hydroxylamin auf eine weingeistige Lösung von Thiocumarin, während Cumarin mit Hydroxylamin nicht reagirt. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, weissen Nadeln, die bei 131° schmelzen und beim Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Cumarin zerfallen. Durch Erhitzen mit Natriumäthylat und Aethyljodid erhält man den Cumaroximäthyläther, $C_6H_4.C_3H_2O(NOC_2H_5)$, welcher aus Weingeist in bei 50° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Behandelt man Cumaroxim mit Wasser und Natriumamalgam, so geht es in Hydrocumaroxim, $C_6H_4.C_3H_4O(NOH)$, über, welches in Wasser und Weingeist leicht löslich ist und beim Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Melilotsäureanhydrid gespalten wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2{-}CH_2\\ \quad | \qquad\quad |\\ O{-\!\!-}C{=}N.OH\end{array}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2{-}CH_2\\ \quad | \qquad\quad |\\ O{-\!\!-}CO\end{array}\right. + H_2N.OH.$$

Cumarinphenylhydrazid, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH\\ \quad | \qquad\quad |\\ O{-\!\!-}C{=}N_2H.C_6H_5\end{array}\right.$, bildet sich beim Erhitzen von Thiocumarin und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung und krystallisirt aus Weingeist in langen, goldgelben Nadeln, welche bei 143° bis 144° schmelzen [1]).

(603) Substitutionsproducte des Cumarins. Wenn man Chlor in eine Lösung von Cumarin in Chloroform leitet, so entsteht das Dichlorid, $C_9H_6Cl_2O_2$, welches eine syrupdicke Flüssigkeit ist und durch Erhitzen oder Einwirkung von weingeistigem Kali in die folgende Verbindung übergeht.

α-Chlorcumarin, $C_6H_4.C_3HClO_2$, entsteht auch, wenn man Cumarin mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhitzt und krystallisirt aus Weingeist in langen Nadeln, welche bei 122° bis 123° schmelzen [2]).

β-Chlorcumarin, $C_6H_3Cl.C_3H_2O_2$, bildet sich beim Erhitzen der Natriumverbindung des Chlorsalicylaldehyds mit Acetanhydrid und ist ein krystallinischer, bei 162° schmelzender Körper [3]).

α-Bromcumarin, $C_6H_4.C_3HBrO_2$. Cumarin verbindet sich mit Brom zu dem Dibromid, $C_6H_4.C_3H_2Br_2O_2$, welches aus Alkohol in schiefen Prismen und aus Schwefelkohlenstoff in grossen Prismen krystallisirt, welche bei 105° schmelzen [4]) und von alkoholischem Kali in Bromcumarin verwandelt wird, das bei 110° schmelzende Prismen bildet.

[1]) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1661. [2]) Perkin, Zeitschr. Chem. 1871, 178. [3]) Bäsecke, Ann. Chem. Pharm. **154**, 85. [4]) Fittig und Ebert, ibid. **216**, 163.

β-Bromcumarin, $C_6H_3Br.C_3H_2O$, wurde von Perkin aus Bromsalicylaldehyd erhalten. Es entsteht auch, neben freiem Cumarin und α-Dibromcumarin, beim Erhitzen von Cumarindibromid, welches sich in Cumarin und Brom spaltet, worauf letzteres substituirend wirkt [1]). β-Bromcumarin krystallisirt aus Weingeist in flachen, bei 160° schmelzenden Prismen.

α-Dibromcumarin, $C_6H_3Br.C_3HBrO_2$, erhielt Perkin durch Erhitzen von Cumarin mit jodhaltigem Brom [2]); es krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen Nadeln, welche bei 179° schmelzen (Fittig).

β-Dibromcumarin, $C_6H_2Br_2.C_3H_2O_2$, wurde von Perkin aus Dibromsalicylaldehyd erhalten. Es entsteht auch, wenn man eine Lösung von Cumarsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff stehen lässt, wobei sich ein Additionsproduct bildet, welches sich an der Luft in Bromwasserstoff und Dibromcumarin spaltet (Fittig). Letzteres krystallisirt aus Weingeist in kleinen, glänzenden, bei 177° schmelzenden Nadeln.

Nitrocumarin, $C_9H_5(NO_2)O_2$, entsteht beim Auflösen von Cumarin in rauchender Salpetersäure und durch Erhitzen von α-Nitrosalicylaldehyd und Natriumacetat [3]). Es krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 183° schmelzen und sich in Alkalien mit tief gelber Farbe lösen (Delalande, Bleibtreu).

Amidocumarin, $C_9H_5(NH_2)O_2$, bildet sich durch Reduction des Nitrocumarins mit Eisenfeile und Essigsäure und krystallisirt in langen, bei 168° bis 170° schmelzenden Nadeln [4]).

Cumarilsäure, $C_9H_6O_3$, erhielt Perkin beim Erhitzen von α-Chlorcumarin und α-Bromcumarin mit alkoholischem Kali. Am besten gewinnt man sie, indem man Cumarindibromid in heisse, weingeistige Kalilauge einträgt und dann kurze Zeit erwärmt [5]). Sie krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in schönen Nadeln, welche bei 190° bis 191° schmelzen und siedet fast ohne Zersetzung bei 310° bis 315°. Mit Brom oder Bromwasserstoff verbindet sie sich nicht; beim Schmelzen mit Kali wird sie in Essigsäure und Salicylsäure gespalten. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze gut krystallisiren.

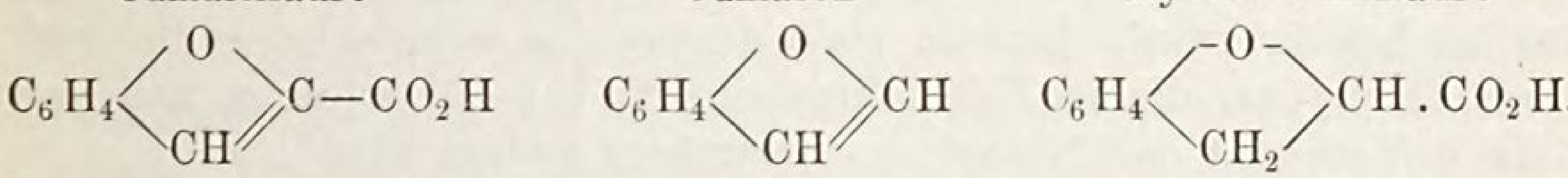
Hydrocumarilsäure, $C_9H_8O_3$, bildet sich durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Cumarilsäure, ist in Wasser leichter löslich als letztere und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 116·5° schmelzen. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung bei 298·5° bis 300·5°, wobei sich etwas Phenol bildet. Ihre Salze krystallisiren ebenfalls gut. Der Aethylester löst sich in Natronlauge nur langsam unter Verseifung.

[1]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 226, 347. [2]) Perkin, ibid. 157, 117. [3]) Taege, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2109. [4]) Frapolli u. Chiozza, Ann. Chem. Pharm. 95, 253. [5]) Fittig u. Ebert, ibid. 216, 162.

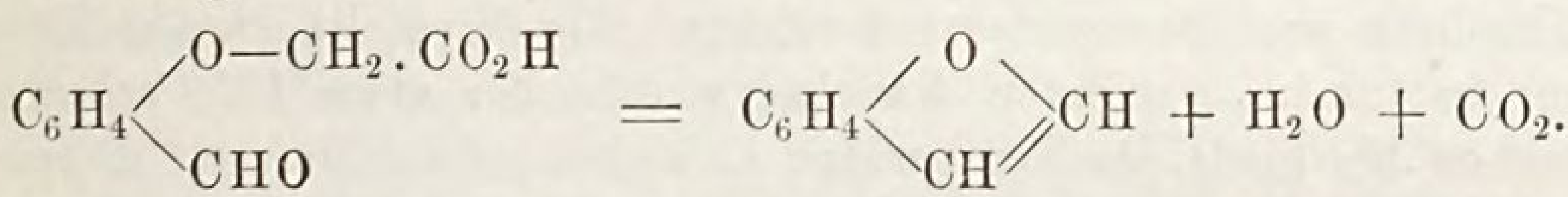
Cumaron, C_8H_6O, entsteht bei der Destillation von Cumarilsäure mit Kalk, sowie beim Erhitzen von Aldehydphenyloxyessigsäure (§. 359) mit Acetanhydrid und Natriumacetat [1]). Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 168·5° bis 169·5° siedet, sich nicht in Alkalien löst und sich mit Brom zu Cumarondibromid, $C_8H_6OBr_2$, verbindet, das aus Schwefelkohlenstoff in grossen, farblosen Prismen krystallisirt, die bei 86° schmelzen und von heissem alkoholischem Kali in Bromcumaron, C_8H_5BrO, verwandelt werden, welches aus verdünntem Weingeist in Nadeln krystallisirt, die bei 36° schmelzen, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen und stark riechen [2]).

Folgende Formeln stellen wohl die Constitution dieser Verbindungen dar:

Cumarilsäure | Cumaron | Hydrocumarilsäure



Die Bildung des Cumarons aus Aldehydphenyloxyessigsäure findet dann wie folgt statt:



(604) Paracumarsäure, $C_6H_5.C_2H_2.CO_2H$. Dieselbe wurde von Hlasiwetz durch Kochen von Aloë mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, welche 1 bis 1·5 Procent liefert [3]). Synthetisch erhält man sie, indem man Paraoxybenzaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre auf 175° erhitzt [4]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche bei 206° schmelzen (Tiemann und Herzfeld); ihre weingeistige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelgoldbraun gefärbt. Beim Schmelzen mit Natron oder Kali wird sie in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure gespalten [5]). Mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbindet sie sich zu Hydroparacumarsäure.

Methylparacumarsäure, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2.CO_2H$, erhielt Perkin durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat, wobei man am besten wie bei der Darstellung der Paracumarsäure verfährt (Eigel). Sie krystallisirt von Weingeist in schwach gelblichen Nadeln, welche bei 171° schmelzen [6]).

Sie bildet sich auch, wenn man Natriumphenylglycolat mit Anisaldehyd und Acetanhydrid erhitzt, wobei zugleich Methylphenoxyparacumarsäure, $(CH_3O)C_6H_4.CH{=}C(OC_6H_5)CO_2H$, entsteht, welche

1) Rössing, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 3000. 2) Ebert, Ann. Chem. Pharm. **226**, 354. 3) Ibid. **136**, 31; Eigel, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 2527. 4) Tiemann u. Herzfeld, ibid. **10**, 65; Eigel, loc. cit. 5) Barth und Senhofer, ibid. **12**, 1259. 6) Journ. chem. Soc. 1877, **1**, 408.

aus Weingeist in rechtwinkeligen, bei 200° schmelzenden Täfelchen krystallisirt [1]).

Methylparacumarylchlorid, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2.COCl$, bildet eine krystallinische Masse, welche bei 50° schmilzt und von Ammoniak in das Amid, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2.CO.NH_2$, verwandelt wird, das sich aus Weingeist in bei 186° schmelzenden Schuppen ausscheidet.

Dimethylparacumarat, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2.CO_2.CH_3$, bildet sich bei Einwirkung des Chlorids auf Methylalkohol und krystallisirt in grossen Tafeln, schmilzt bei 89° und siedet bei 303° [2]).

Aethylmethylparacumarat, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2.CO_2.C_2H_5$, findet sich im Wurzelstock von *Hedychim spicatum*, eine dem Ingwer verwandte Pflanze, welche in Indien unter dem Namen Kafur-Kachri als Parfüm benutzt wird. Ligroïn zieht daraus das wohlriechende Oel und obige Säure aus, die in Tafeln krystallisirt, bei 49° schmilzt und von Kali in Weingeist und Methylparacumarsäure zerlegt wird [3]).

Acetylparacumarsäure, $C_6H_4(O.CO.CH_3)C_2H_2.CO_2H$, entsteht, wenn man die Natriumverbindung des Paraoxybenzaldehyds mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhitzt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, verfilzten Nadeln, welche bei etwa 195° schmelzen, aber schon bei niedriger Temperatur anfangen zu sublimiren. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt sie in Essigsäure und Paracumarsäure [4]).

Naringin, $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$, wurde von de Vry in den Blüthen und fast allen anderen Theilen von *Citrus decumana*, dessen grosse Frucht Pompelmus genannt wird, aufgefunden und für Hesperidin gehalten (§. 606). Sein Name ist abgeleitet von Naringi (Sanscrit: Orange). Es schmeckt bitter, ist in kaltem Wasser wenig, in warmem in fast jedem Verhältnisse löslich und krystallisirt in farblosen, mikroskopischen Prismen, welche beim Erhitzen Wasser abgeben und bei 170° bis 171° schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe und wird durch Kohlendioxid wieder gefällt. Erhitzt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es in Traubenzucker, Isodulcit und Naringenin, $C_{15}H_{12}O_5$, gespalten, welches in Wasser unlöslich ist und aus verdünntem Weingeist in glänzenden, geschmacklosen Nadeln krystallisirt, die leicht in Kalilauge löslich sind und beim Kochen damit in Phloroglucin und Paracumarsäure zerfallen [5]). Seine Constitution wird daher wohl durch folgende Formel ausgedrückt:

$$HO.C_6H_4.CH{=}CH.CO.OC_6H_3(OH)_2.$$

1) Valentini, Gaz. chim. ital. **14**, 147. 2) Perkin, ibid. 1881, **1**, 439. 3) Thresh, Pharm. Journ. Trans. [3] **15**, 361. 4) Tiemann und Herzfeld, loc. cit. 5) Will, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1311; **20**, 294 und 1186.

Dioxyphenylacrylsäuren, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\CH{=}CH.CO_2H\end{cases}$.

(605) Kaffeesäure (1:2:4). In den Kaffeebohnen[1]) und der Caïncawurzel (*Chiococca racemosa*)[2]) ist eine eigenthümliche Verbindung enthalten, welche Kaffeegerbsäure, $C_{15}H_{18}O_8$, genannt wird und die eine gummiartige Masse bildet. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in eine Zuckerart, $C_6H_{10}O_4$, und in Kaffeesäure[3]), welche auch synthetisch aus Protocatechualdehyd und Acetanhydrid erhalten wurde (s. unten).

Um sie darzustellen, kocht man 50 g käuflichen, mit Weingeist bereiteten Kaffeeextract (*Extract. coffeae alc.*) mit 100 g Wasser und 50 g Aetzkali eine Stunde lang am Rückflusskühler, worauf man mit 200 g Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure ansäuert und wiederholt mit Aether ausschüttelt. Die nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibende Säure wird aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 6 bis 7 g[4]).

Kaffeesäure krystallisirt in kleinen, strohgelben, glänzenden Prismen oder Blättchen, deren wässerige Lösung von Eisenchlorid grasgrün gefärbt wird; auf Zusatz von Soda geht die Farbe von Blau in Rothviolett über. Von Natriumamalgam und Wasser wird die Kaffeesäure zu Hydrokaffeesäure reducirt; beim Schmelzen mit Kali liefert sie Protocatechusäure und bei der trockenen Destillation bildet sich Pyrocatechin.

Metamethylkaffeesäure, $C_6H_3(OH)(OCH_3)C_2H_2.CO_2H$ (1:2:4), wurde von Barth und Hlasiwetz in *Asa foetida*, dem Harz von Ferula- oder Narthexarten aufgefunden und Ferulasäure genannt[5]). Tiemann und Nagai stellten sie dann synthetisch aus Vanillin dar. Sie krystallisirt in vierseitigen, rhombischen Nadeln, welche bei 168° bis 169° schmelzen, kaum in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser und leicht in Weingeist löslich sind. Von Natriumamalgam und Wasser wird sie zu Hydroferulasäure reducirt.

Ferulaldehyd, $C_6H_3(OH)(OCH_3)C_2H_2.CHO$. Durch Einwirkung von Acetaldehyd und Natronlauge auf Glykovanillin (§. 385) entsteht Glykoferulaldehyd, $C_6H_3(OC_6H_{11}O_5)(OCH_3)C_2H_2.CHO + 2H_2O$, welcher aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln krystallisirt, die bei 200° bis 202° schmelzen. Seine wässerige Lösung ist linksdrehend und färbt fuchsinschweflige Säure roth. Emulsin spaltet ihn in Dextrose und Ferulaldehyd, welcher leicht in Weingeist und Benzol löslich ist und aus letzterem durch Ligroïn in hellgelben, bei 84° schmelzenden Nadeln gefällt wird, die schwach aromatisch riechen. Seine Lösung wird von Eisenchlorid blaugrün gefärbt, erhitzt man aber damit, so entsteht Vanillin[6]).

[1]) Pfaff, Schweigger's Journ. **62**, 31; Rochleder, Ann. Chem. Pharm. **59**, 300; **66**, 35. [2]) Rochleder und Hlasiwetz, Jahresber. Chem. 1850, 387. [3]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. **142**, 221. [4]) Ibid. **142**, 357. [5]) Ibid. **138**, 64. [6]) Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 3481.

Paramethylkaffeesäure (2:1:4) wurde von Tiemann und Nagai durch Erhitzen von Kaffeesäure mit Methyljodid, Kali und Holzgeist erhalten und Isoferulasäure genannt [1]). Tiemann und Will fanden, dass sie identisch mit der Hesperitinsäure, einem Spaltungsproducte des Hesperidins ist [2]) (siehe unten). Sie krystallisirt in Nadeln, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind und bei 228° schmelzen; beim Erhitzen ihres Calciumsalzes zerfällt sie in Kohlendioxid und Hesperetol (§. 483). Ihre Alkalisalze sind farblos, während die der Ferulasäure eine gelbliche Farbe haben.

	Schmelzpunkt
Dimethylkaffeesäure, $C_6H_3(OCH_3)_2C_2H_2.CO_2H$, glänzende Nadeln	180° bis 181°
Trimethylcaffeat, $C_6H_3(OCH_3)C_2H_2.CO_2.CH_3$, zugespitzte Prismen	64°

Acetylferulasäure, $C_6H_3(O.CO.CH_3)(OCH_3)C_2H_2.CO_2H$, entsteht beim Kochen von Vanillin mit Acetanhydrid und Natriumacetat und krystallisirt aus Weingeist in feinen, bei 196° bis 197° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen mit Kalilauge zerfällt sie in Essigsäure und Ferulasäure (Tiemann und Nagai).

Acetylisoferulasäure bildet sich beim Erhitzen von Ferulasäure mit Acetanhydrid und krystallisirt aus Weingeist in bei 199° schmelzenden Blättchen (Tiemann und Will).

Diacetylkaffeesäure, $C_6H_3(O.CO.CH_3)C_2H_2.CO_2H$, entsteht beim Kochen von Kaffeesäure mit Acetanhydrid und von Protocatechualdehyd mit Natriumacetat und Acetanhydrid. Sie krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen Nadeln, welche bei 190° bis 191° schmelzen. Beim Erhitzen mit Kalilauge zerfällt sie in Essigsäure und Kaffeesäure (Tiemann und Nagai).

(606) Hesperitin, $C_{16}H_{14}O_3$, wird erhalten, wenn man Hesperidin mit der fünf- bis sechsfachen Menge 50procentigem Weingeist, der zwei Procent Schwefelsäure enthält, drei Stunden auf 115° bis 120° erhitzt. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in atlasglänzenden Blättchen und aus siedendem Wasser in flachen rechteckigen Tafeln, welche sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind, bei 226° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen und sehr süss schmecken. In Alkalien löst es sich leicht, wird aber durch Kohlendioxid wieder abgeschieden; kocht man es mit Kalilauge, so wird es in Isoferulasäure und Phloroglucin gespalten. Es hat demnach folgende Constitution (Tiemann und Will):

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH{=}CH.CO.O\end{cases}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3.$$

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$. Mit diesem Namen bezeichnete Lebreton einen krystallinischen Körper, welcher in den Früchten und namentlich

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 646. [2]) Hoffmann, ibid. **9**, 685; **10**, 686; Tiemann und Will, ibid. **14**, 946.

im Mark und den Schalen der Früchte verschiedener Aurantiaceen vorkommt[1]). Es findet sich in *Citrus Limonum*, *C. medica*, *C. Aurantium*, *C. chinensis*, *C. longifolia*, *C. Mandarin* und *C. Curassaviensis*[2]), sowie auch in deren Blättern, dagegen nicht in *C. vulgaris*, *C. Bigaradia* und *C. decumana* (Pfeffer). Am besten gewinnt man es aus den officinellen, getrockneten, unreifen Pomeranzen (*Fructus Aurantii immaturi*), indem man die gröblich zerstossene Frucht so lange mit Wasser auslaugt, als der Auszug noch mit Bleiacetat gefällt wird. Hierauf wird der Rückstand mit 50procentigem Weingeist, zu dem man ein bis zwei Procent Aetznatron gesetzt hat, ausgezogen, bis die Lösung sich nicht länger färbt. Man fällt mit Salzsäure, kocht den Niederschlag mit Alkohol von 90 Procent aus, um gefärbte Beimischungen zu entfernen, löst den Rückstand in sehr schwacher Kalilauge, setzt etwas Weingeist zu und fällt wieder durch Einleiten von Kohlendioxid[3]).

Hesperidin ist eine aus mikroskopischen Nadeln bestehende, geruch- und geschmacklose Masse, welche sehr hygroskopisch ist und sich kaum in Wasser, wenig in Weingeist und nicht in Aether löst. Aus siedendem Eisessig erhält man es in grösseren Nadeln. Wie oben erwähnt, ist es in Alkalien löslich; erhitzt man es einige Minuten mit Wasser und Natriumamalgam, so entsteht eine orangefarbene Lösung, in welcher Salzsäure einen Niederschlag erzeugt, der sich in Weingeist mit rosanilinrother Farbe löst. Derselbe, welcher auch aus Naringin erhalten wird, ist nicht weiter untersucht. Vielleicht steht er in Beziehung zum Farbstoff der Orangeschalen; Berzelius machte schon darauf aufmerksam, dass letzterer vielleicht aus Hesperidin entstehe[4]). Dasselbe zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, analog dem Naringin, in Traubenzucker, Isodulcit und Hesperitin[5]).

(607) Umbellsäure (1:3:4). Mit diesem Namen wurde zuerst die Hydroumbellsäure bezeichnet, und die vorliegende Umbelliferonsäure genannt, da sie beim Erwärmen von Umbelliferon mit verdünnter Kalilauge entsteht[6]):

$$HO.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}O\text{—}CO\\ \quad\;\; | \\ CH{=}CH\end{array}\right. + H_2O = HO.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}OH\\ \\ CH{=}CH.CO.OH\end{array}\right. .$$

Sie bildet ein gelbliches, in Weingeist und warmem Wasser leicht lösliches Pulver, welches beim längeren Kochen mit Wasser verharzt.

Umbelliferon, $C_9H_6O_3$, bildet sich bei der trockenen Destillation der Harze verschiedener Umbelliferen[7]), wie das der Sumbulwurzel

[1]) Journ. Pharm. 1828, **14**, 377. [2]) Pfeffer, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 27; Paternò u. Briosi, ibid. **9**, 250; Tschirch, ibid. **14**, 948. [3]) Hoffmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 690; Tiemann und Will, ibid. **14**, 946. [4]) Berzelius, Jahresber. **32**, 451. [5]) Will, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 1186. [6]) Reimer und Tiemann, ibid. **12**, 993; Posen, ibid. **14**, 2744. [7]) Sommer, Jahresb. Chem. 1859, 573; Hlasiwetz und Grabowski, Ann. Chem. Pharm. **139**, 100.

(*Euryangium Sumbul*), Asa foetida und namentlich des Galbaumes, welche beide von Ferulaarten abstammen. Man erhält es ebenso aus dem weingeistigen Extract des Seidelbastes (*Daphne Mezereum*)[1], und synthetisch durch Erhitzen von Resorcin und Aepfelsäure mit Schwefelsäure, entsprechend der Bildung des Cumarins aus Aepfelsäure und Phenol[2].

Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich in 100 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln, welche bei 223° bis 224° schmelzen und beim Erhitzen dem Cumarin ähnlich riechen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung mit intensiv blauer Fluorescenz. Von Wasser und Natriumamalgam wird es in Hydroumbellsäure verwandelt. Schmilzt man es mit Kali, so bildet sich β-Resorcylsäure (§. 392).

Methylumbelliferon, $C_9H_5(OCH_3)O_2$, entsteht, wenn Umbelliferon mit Methyljodid, Kali und Holzgeist erhitzt wird und krystallisirt in Blättchen, welche beim Erhitzen stark cumarinartig riechen und bei 114° schmelzen (Tiemann und Reimer).

Dem Methylcumarin analog liefert es zwei isomere Dimethylumbellsäuren.

α-Dimethylumbellsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2C_2H_2.CO_2H$, entsteht, wenn man es mit gleichen Molecülen Methyljodid und Natrium in Holzgeist gelöst erhitzt und den Methylester verseift. Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 138° schmelzen und beim Erhitzen auf den Siedepunkt in die folgende Verbindung übergehen.

β-Dimethylumbellsäure erhält man auch durch Eindampfen von Methylumbelliferon mit Natronlauge, Erhitzen des Rückstandes mit Methyljodid und Holzgeist und Verseifen des so gebildeten Esters. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, bei 180° bis 181° schmelzenden Nadeln.

Beide Säuren werden von Natriumamalgam und Wasser zu Dimethoxyphenylpropionsäure, welche bei 105° schmilzt, verwandelt und liefern bei der Oxydation dieselbe Dimethyl-β-resorcylsäure[3].

Acetylumbelliferon, $C_9H_5(O.CO.CH_3)O_2$, bildet sich beim Erhitzen von Umbelliferon mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid[4], sowie von Resorcylaldehyd mit Natriumacetat und Acetanhydrid[5]. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, bei 140° schmelzenden Prismen; die wässerige Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

Metaoxycumarin, $C_9H_6O_3$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Aepfelsäure und Hydrochinon und krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln, welche bei 248° bis 250° schmelzen. Seine Lösung zeigt keine Fluorescenz[6].

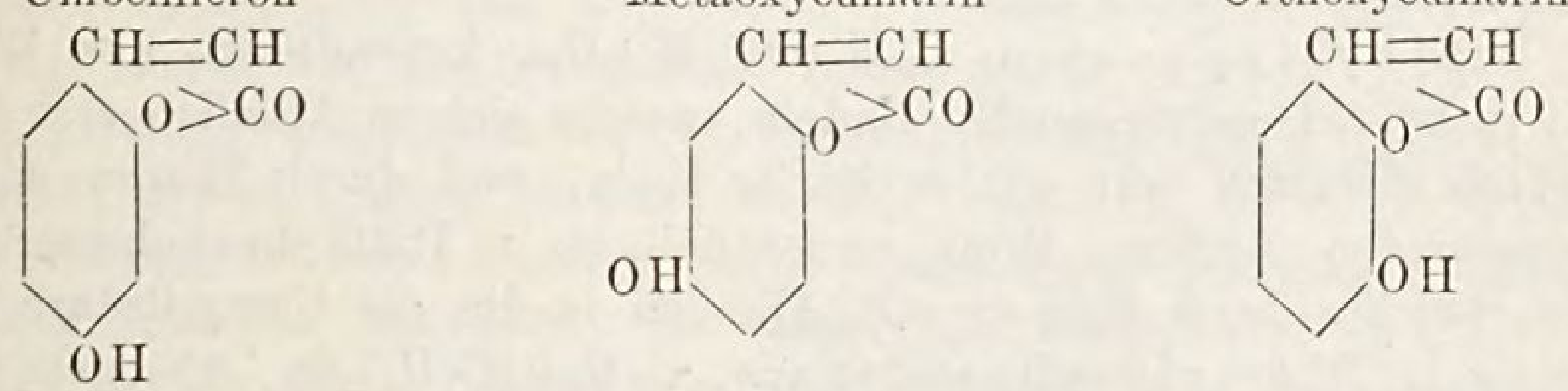
[1] Zwenger, Ann. Chem. Pharm. **115**, 15. [2] von Pechmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 929. [3] Tiemann u. Will, ibid. **15**, 2080; Will, ibid. **16**, 2115; Will und Beck, ibid. **19**, 1777. [4] Hlasiwetz, ibid. **4**, 450; Tiemann und Reimer, ibid. loc. cit. [5] Tiemann und Lenz, ibid. **10**, 2216. [6] Pechmann u. Welsch, ibid. **17**, 1646.

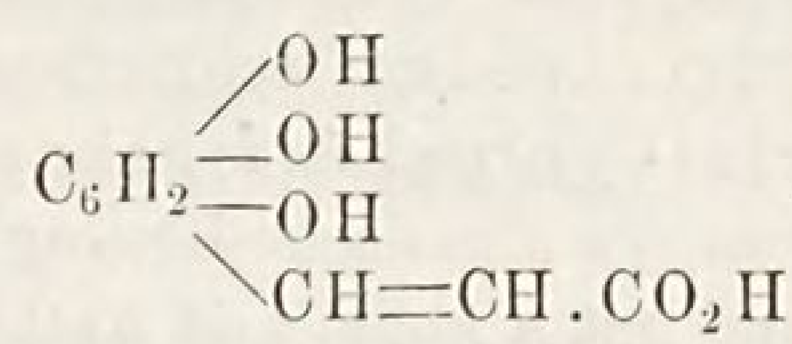
Metamethoxylcumarin, $C_9H_5(OCH_3)O_2$, ist der Methyläther der vorhergehenden Verbindung und durch Kochen von Methyloxysalicylaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhalten worden. Es bildet tafelförmige, bei 103° schmelzende Blättchen, die wie Cumarin riechen[1]).

Orthoxycumarin, $C_9H_6O_2$, hat man aus Pyrocatechin und Aepfelsäure dargestellt; es krystallisirt aus Weingeist in feinen Nadeln, welche bei 280° bis 285° unter Zersetzung schmelzen[2]).

Die Constitution der Oxycumarine wird durch folgende Formeln dargestellt:

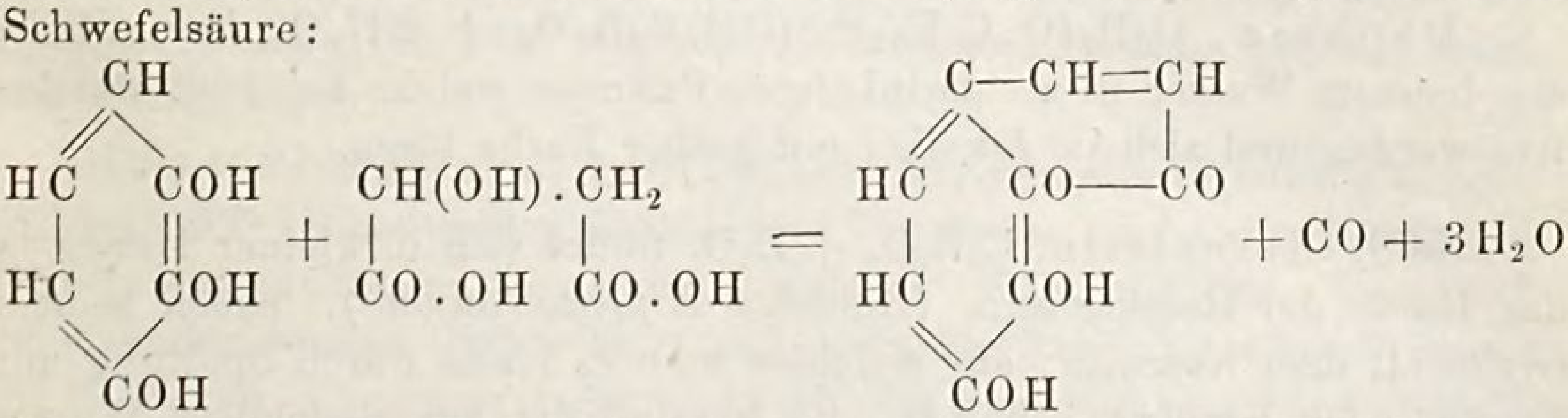
Umbelliferon — Metaoxycumarin — Orthoxycumarin



Trioxyphenylacrylsäuren, .

(608) Man kennt nur Alkylverbindungen derselben und ihre Anhydride oder die Dioxycumarine.

Daphnetin, $C_9H_6O_4$. In der Rinde von Seidelbastarten (*Daphne alpina*, *D. Mezereum*) findet sich das Glykosid Daphnin[3]), welches beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Emulsin in Glycose und Daphnetin gespalten wird[4]), dessen richtige Zusammensetzung von Rochleder ermittelt wurde[5]). Seine Constitution wurde durch v. Pechmann[6]) und Will und Jung[7]) festgestellt. Ersterer erhielt es synthetisch durch Erhitzen von Pyrogallol und Aepfelsäure mit Schwefelsäure:



Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln oder Prismen, welche beim Erhitzen wie Cumarin riechen und bei 255° bis 256° schmelzen. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt, welche Farbe von Soda in Roth verwandelt wird. Kocht man es mit

[1]) Tiemann und Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1996. [2]) Bizzari, ibid. **18**, Ref. 333. [3]) Vauquelin, Ann. chim. phys. **84**, 173; Baer und Gmelin, Schweigg. Journ. **35**, 1. [4]) Zwenger, Ann. Chem. Pharm. **115**, 1. [5]) Jahresb. 1863, 592. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 929. [7]) Ibid. **17**, 1081.

einer Lösung von saurem Natriumsulfit, bis es gelöst ist, und fügt Ammoniak und Kaliumferricyanid zu, so entsteht eine rothgelbe Färbung, während, wenn man Eisenchlorid zu der Bisulfitlösung setzt, sie sich intensiv blau färbt [1]). Seine rothgelbe, alkalische Lösung zersetzt sich beim Stehen oder Kochen.

Erhitzt man Daphnetin mit Aethyljodid, Kali und Alkohol, so entstehen folgende zwei Verbindungen:

Monäthyldaphnetin, $C_9H_5(OC_2H_5)O_3$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in glänzenden Blättchen, welche bei 155^0 schmelzen und in Alkalien löslich sind.

Diäthyldaphnetin, $C_9H_4(OC_2H_5)_2O_2$, krystallisirt aus Weingeist in bei 72^0 schmelzenden Nadeln, welche sich in Alkalien erst beim längeren Erhitzen mit gelber Farbe lösen, und durch Säuren wieder ausgeschieden werden. Brom verwandelt es in Diäthylmonobromdaphnetin, welches beim Kochen mit Alkalien in die der Cumarilsäure entsprechende Diäthyldaphnetilsäure, $C_9H_4(OC_2H_5)_2O_3$, übergeht, die asbestartige, bei 154^0 schmelzende Krystalle bildet.

Triäthyldaphnetinsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3C_2H_2 . CO_2H$, entsteht, wenn man die alkalische Lösung des Diäthyldaphnetins eindampft und den Rückstand mit Alkohol und Aethyljodid erhitzt, wobei der Aethylester entsteht, den man mit alkoholischem Kali verseift. Die Säure bildet schöne Krystalle, welche bei 193^0 schmelzen. Wasser und Natriumamalgam führt sie in Triäthylhydrodaphnetinsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3C_2H_4 . CO_2H$, über, welche bei 85^0 schmelzende Krystalle bildet.

Von Kaliumpermanganat wird die Triäthyldaphnetinsäure zu Triäthylpyrogallocarbonsäure oxydirt (§. 400) (Will und Jung).

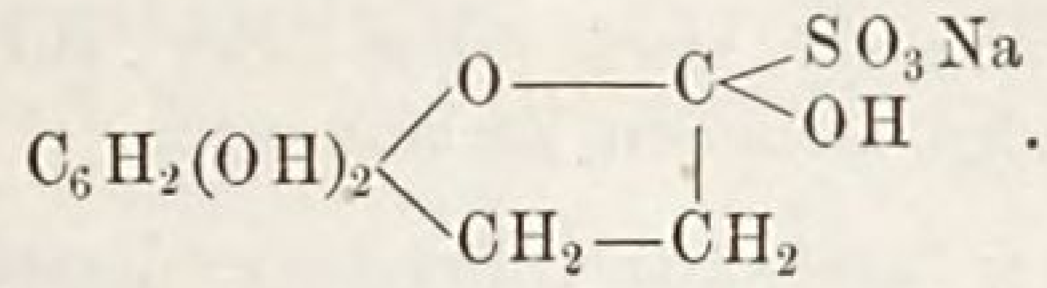
Diacetyldaphnetin, $C_9H_4(O . CO . CH_3)_2O_2$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Nadeln, welche bei 128^0 bis 129^0 schmelzen (von Pechmann).

Daphnin, $C_6H_2(O . C_6H_{11}O_5)(OH)C_3H_2O_2 + 2 H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in rechtwinkeligen Prismen, welche bei 100^0 wasserfrei werden und sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen.

(609) Aesculetin, $C_9H_6O_4 + H_2O$, findet sich in kleiner Menge in der Rinde der Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum* [2]), neben seinem Glykosid, dem Aesculin, aus welchem man es leicht durch Spaltung mit Säuren oder Emulsin erhält [3]). Es krystallisirt aus siedendem Wasser in sehr feinen, glänzenden Nadeln, die bei 100^0 unter Wasserverlust gelb werden. Beim Erhitzen riecht es wie Cumarin und schmilzt unter Zersetzung bei 270^0. Seine gelblich concentrirte, wässerige Lösung fluorescirt schwach blau und wird von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt; in Alkalien löst es sich mit gelber Farbe. Mit saurem Natriumsulfit bildet

1) v. Pechmann u. Cohen, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2189. 2) Rochleder, Jahresb. Chem. 1863, 589. 3) Rochleder u. Schwarz, Ann. Chem. Pharm. **88**, 356.

es die Verbindung $C_9H_8O_4 + NaHSO_3$ [1]). Dieselbe hat wohl folgende Constitution:



Sie krystallisirt in atlasglänzenden Nädelchen, deren Lösung auf Zusatz von Ammoniak sich an der Luft roth, dann azurblau und zuletzt blutroth färbt und eine prachtvolle Fluorescenz zeigt. Wenn man die Sulfitverbindung mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man Hydroäsculetin, $C_9H_8O_4$, von Rochleder Paräsculetin genannt, da er es für isomer mit Aesculetin hielt. Dasselbe ist leicht in Wasser löslich, krystallisirt schlecht und giebt ebenfalls mit Ammoniak einen blauen Farbstoff, dessen Lösung zu einer Masse mit prächtig violettem Metallglanz eintrocknet. Seine Lösung verändert sich beim Stehen und trocknet zu einer braunen, schwach grün glänzenden Masse ein; Spuren von Alkalien färben deren Lösung rosa und ertheilen ihr eine prachtvolle, zinnoberrothe Fluorescenz, welche Reaction so empfindlich ist, dass man damit destillirtes Wasser von Brunnenwasser, das Calciumcarbonat enthält, unterscheiden kann [2]).

Methyläsculetin, $C_9H_5(OCH_3)O_3$, entsteht, neben der folgenden Verbindung, beim Erhitzen von Aesculetin mit einer Lösung von Kali und Methyljodid in Holzgeist und krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche bei 184° schmelzen und leicht in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslich sind.

Dimethyläsculetin, $C_9H_4(OCH_3)_2O_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, bei 144° schmelzenden Nadeln [3]).

In derselben Weise hat man folgende Verbindungen erhalten.

Aethyläsculetin, $C_9H_5(OC_2H_5)O_3$, bildet farblose oder gelbliche Krystalle, welche bei 143° schmelzen; ihre weingeistige Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

Diäthyläsculetin, $C_9H_4(OC_2H_5)_2O_2$, krystallisirt in silberglänzenden, bei 109° schmelzenden Blättchen. Von Brom wird es in Diäthylmonobromäsculetin verwandelt, welches in glänzenden, bei 169° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Diäthoxycumarilsäure, $C_{13}H_{14}O_5$, übergeht, die feine Nadeln bildet und bei 195° schmilzt.

α-Triäthyläsculetinsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3C_2H_2.CO_2H$, entsteht, wenn man Diäthyläsculetin mit gleichen Molecülen Aethyljodid und Natrium in absolutem Alkohol gelöst, vier bis fünf Stunden im Wasserbade erhitzt und den so erhaltenen Aethylester, welcher in dicken, hell-

[1]) Rochleder, loc. cit.; Liebermann und Knietsch, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1591. [2]) Liebermann und Mastbaum, ibid. **14**, 474. [3]) Tiemann und Will, ibid. **15**, 2072.

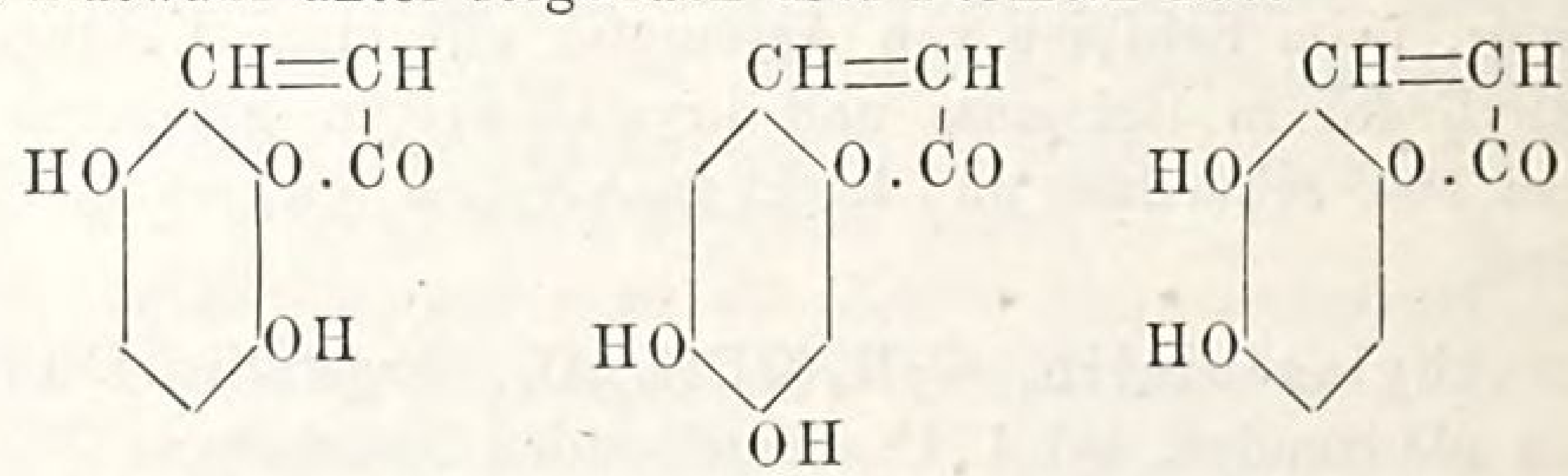
gelben, bei 51⁰ schmelzenden Prismen krystallisirt, mit weingeistigem Kali verseift. Die freie Säure bildet Krystalle, welche bei 102⁰ bis 103⁰ schmelzen; erhitzt man sie, sowie ihren Ester, auf den Siedepunkt, so entstehen die folgenden, isomeren Verbindungen.

β-Triäthyläsculetinsäure. Der Ester derselben bildet sich auch, wenn man wie oben verfährt, aber etwas überschüssiges Aethyljodid anwendet und acht Stunden lang erhitzt. Er krystallisirt in glänzenden, bei 75⁰ schmelzenden Täfelchen. Die Säure bildet silberglänzende Krystalle, welche bei 144⁰ schmelzen.

Beide Säuren werden von Natriumamalgam und Wasser in Triäthyloxyphenylpropionsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3C_2H_4 . CO_2H$, verwandelt und liefern bei der Oxydation eine Triäthyloxylbenzoësäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2H$, welche beim Erhitzen mit Kalk in Kohlendioxid und Oxyhydrochinontriäthyläther zerfällt [1]).

Diacetyläsculetin, $C_9H_4(O . CO . CH_3)_2O_2$, krystallisirt aus Weingeist in Prismen, welche bei 133⁰ bis 134⁰ schmelzen (Liebermann und Mastbaum).

Die Constitution des Aesculetins ist noch nicht sicher ermittelt, da die Stellung des Acrylsäurerestes noch nicht bekannt ist, und man demnach eine Auswahl unter folgenden drei Formeln hat:



Aesculin, $C_6H_2(OH)(OC_6H_{11}O_5)C_3H_2O_2$. Der Apotheker Frischmann beobachtete zuerst, dass der gelbgefärbte Aufguss der Rosskastanienrinde einen blauen Schiller zeigt [2]) und Remmler stellte die Verbindung, welche ihm diese Eigenschaft ertheilt, schon ziemlich rein dar [3]). Der Apotheker Raab entdeckte sie wieder und nannte sie Schillerstoff [4]); Martius gab ihr den Namen Bicolorin, und Kastner bezeichnete sie als Polychrom [5]), während Berzelius den Namen Aesculinsäure vorschlug, welcher dann in Aesculin umgeändert wurde. Dasselbe findet sich nach Jonas am reichlichsten in der Rinde im Frühjahr, ehe die Knospen aufbrechen [6]) und kommt auch in der Wurzelrinde des amerikanischen wilden Jasmins (*Gelsemium sempervirens*) vor [7]).

1) Will, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2106; Will und Albrecht, ibid. 17, 2108; Will und Pukali, ibid. 20, 1119. 2) Crell's chem. Journ. 5, 5. 3) Ueber die Doppelfarbe der wilden Kastanienrinde; Taschenbuch f. Scheidekunde und Apoth. 1785. 4) Archiv für Naturkunde 10, 121. 5) Ann. Chem. Pharm. 14, 190. 6) Ibid. 15, 266. 7) Sonnenschein, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1182.

Um es darzustellen, kocht man die Rosskastanienrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleizucker, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft ein. Das ausgeschiedene Aesculin wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Wasser gereinigt[1]). Man kann auch die Rinde mit verdünntem Ammoniak ausziehen, die Lösung verdunsten und den mit Alaunerde gemischten Rückstand mit Alkohol von 95 Proc. ausziehen. Das daraus krystallisirte Aesculin wird mit Wasser und Aether geschüttelt und dann mit Benzol gewaschen [2]).

Es bildet kleine Prismen, welche $1\frac{1}{2}$ Molecüle Wasser enthalten, das bei 120° bis 130° entweicht; bei 160° schmilzt es unter Zersetzung[3]) und bei 230° zerfällt es in Aesculetin und Glykosan[4]). Nach Trommsdorff löst es sich in 24 Theilen siedenden Weingeistes vom specifischen Gewicht 0·798 und in 672 Theilen Wasser bei 10·5° und in 576 Theilen bei 25° [5]). In Alkalien ist es leichter löslich. Die wässerige Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Alkalien stärker hervortritt. Eine sehr verdünnte Lösung, die nur schwach schillert, zeigt daher auf Zusatz von Brunnenwasser eine herrliche himmelblaue Fluorescenz. Man kann so noch 1 Theil Aesculin in 15000000 Theilen Wasser erkennen (Trommsdorff). Säuren zerstören die Erscheinung; beim Neutralisiren wird sie wieder hergestellt. In wenig Salpetersäure löst sich Aesculin mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Ammoniak tief blutroth wird; man kann so noch 0·2 mg erkennen (Sonnenschein).

1) Rochleder und Schwarz, Ann. Chem. Pharm. 87, 186. 2) Fairthorne, Jahresber. Chem. 1872, 788. 3) Zwenger, ibid. 90, 65. 4) Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 303. 5) Ann. Chem. Pharm. 14, 189.

Phenylpropiolgruppe.

(610) Phenylpropiolsäure, $C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H$, erhielt Glaser durch Vereinigung von Kohlendioxid mit Natriumphenylacetylen, sowie durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf β-Phenylbromäthylen (§. 483) und Erhitzen von α-Bromzimmtsäure mit alkoholischem Kali [1]). In derselben Weise entsteht sie aus β-Bromzimmtsäure [2]). Sie ist leicht in Weingeist und Aether, schwer in Wasser löslich, aus welchem sie in langen Nadeln krystallisirt, welche bei 137°, unter Wasser aber schon bei etwa 80° schmelzen und sich mit Wasserdampf schwierig verflüchtigen. Destillirt man sie mit Baryt oder erhitzt sie mit Wasser auf 120°, so zerfällt sie in Phenylacetylen und Kohlendioxid. Von Natriumamalgam und Wasser wird sie in Phenylpropionsäure verwandelt, ohne dass Zimmtsäure entsteht [3]), und mit Brom vereinigt sie sich zu Phenyltetrabrompropionsäure, $C_6H_5.CBr_2.CBr_2.CO_2H$, die noch nicht näher untersucht wurde.

Baryumphenylpropiolat krystallisirt, je nach der Temperatur, mit verschiedenen Mengen Wasser. Lässt man die Lösung über Schwefelsäure bei niedriger Temperatur verdampfen, so scheiden sich breite Blätter von $(C_9H_5O_2)_2Ba + 3H_2O$ ab; bei gewöhnlicher Temperatur aber erhält man in zu Büscheln vereinigte, breite Nadeln mit zwei Molecülen Wasser, während beim langsamen Abkühlen der heiss gesättigten Lösung sich schöne, quadratische Tafeln von $2(C_9H_5O_2)_2Ba + H_2O$ bilden. Kocht man eines dieser Salze mit Alkohol, so erhält man das wasserfreie Salz in feinen Nadeln.

Kupferphenylpropiolat, $(C_9H_5O_2)_2Cu + 4H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in blauen rhombischen Blättchen, die bei 80° bis 90° schön grün werden, indem Wasser entweicht, wobei sich aber zugleich Kohlendioxid entwickelt und der Geruch nach Phenylacetylen auftritt.

Orthonitrophenylpropiolsäure, $C_6H_4(NO_2)C_2.CO_2H$, entsteht leicht, wenn man Orthonitrophenyldibrompropionsäure (§. 589) in überschüssiger Natronlauge löst und die Lösung einige Zeit stehen lässt [4]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **154**, 140. [2]) Barisch, Journ. prakt. Chem. [2] **20**, 180. [3]) Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 152. [4]) Baeyer, ibid. **13**, 2279.

Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie sich in schimmernden Blättchen aus, welche aus heissem Wasser in fast farblosen Nadeln krystallisiren, die sich bei 155⁰ bis 156⁰ unter starkem Aufblähen plötzlich zersetzen. Ihre Alkalisalze krystallisiren schlecht; das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, welcher beim Erhitzen sehr heftig explodirt, und der Aethylester krystallisirt in grossen, bei 60⁰ bis 61⁰ schmelzenden Tafeln.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Säure in Orthonitrophenylacetylen und Kohlendioxid, und kocht man sie mit Alkalien, so entseht Isatin (§. 506), während, wenn man ihre alkalische Lösung mit etwas Traubenzucker oder anderen Reductionsmitteln erwärmt, sich reines Indigoblau ausscheidet, dessen Ausbeute 40 Proc. der angewandten Säure beträgt, während die Theorie 68 verlangt. Der Verlust ist hauptsächlich durch gleichzeitige Bildung von Isatin bedingt (Baeyer)[1]).

Man benutzt diese Reaction zur Fixirung von Indigo beim Kattundruck; als Reductionsmittel wendet man Kaliumxanthat an, welches, wie H. Caro fand, sich am besten dazu eignet, und druckt es mit Natron und der Säure gemischt auf, worauf man das Zeug trocknet und dämpft.

Aethylorthonitrophenylpropiolat, $C_6H_4(NO_2)C_2.CO_2.C_2H_5$, krystallisirt aus Aether in grossen, bei 60⁰ bis 61⁰ schmelzenden Tafeln.

Paranitrophenylpropiolsäure ist aus Paranitrophenyldibrompropionsäure erhalten worden, welche durch Vereinigung von Brom mit Paranitrozimmtsäure entsteht[2]). Indem man sie mit Alkalien behandelt, entsteht, neben der Nitrophenylpropiolsäure, auch zugleich wieder Paranitrozimmtsäure, indem sich Brom einfach abspaltet, weshalb man besser Aethylparanitrocinnamat mit Brom verbindet und den Ester in alkoholischer, heisser Lösung mit Kali behandelt[3]).

Paranitrophenylpropiolsäure bildet eine gelbe, seideglänzende Masse oder Nadeln, die unter Gasentwickelung bei 198⁰ schmelzen und beim Erhitzen mit Wasser auf 140⁰ in Paranitroacetylen und Kohlendioxid zerfallen.

Aethylparanitrophenylpropiolat, $C_6H_4(NO_2)C_2.CO_2.C_2H_5$, krystallisirt in langen, flachen, bei 126⁰ schmelzenden Nadeln.

Orthoamidophenylpropiolsäure, $C_6H_4(NH_2)C_2.CO_2H$, erhält man durch Zusatz von Eisenvitriollösung zu einer Lösung von Orthonitropropiolsäure in überschüssigem Ammoniak. Sie bildet gelbliche, mikroskopische Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und beim Kochen damit sich unter Bildung von Orthoamidoacetophenon zersetzen[4]).

Isatogensäure, $C_9H_5NO_4$, entsteht, wie schon erwähnt (§. 506), wenn man Orthonitrophenylpropiolsäure in Schwefelsäure löst:

[1]) Siehe auch Müller, Ann. Chem. Pharm. **212**, 143. [2]) Drewsen, Ann. Chem. Pharm. **212**, 150. [3]) Müller, ibid. **212**, 138; Perkin, Journ. chem. Soc. 1886, **1**, 440. [4]) Baeyer und Bloem, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2147.

$$C_6H_4\left\langle{C\equiv C.CO_2H \atop NO_2}\right. = C_6H_4\left\langle{CO \atop N}\right\rangle C.CO_2H. \quad (N-O)$$

Giesst man die Lösung in Wasser, so zerfällt die Isatogensäure sofort in Kohlendioxid und Isatin. Setzt man aber Eisenvitriol zur schwefelsauren Lösung, so entsteht Indoïn, $C_{32}H_{20}N_4O_5$, ein blauer Farbstoff, welcher bei Indigo beschrieben wird.

Aethylisatogenat, $C_9H_4(C_2H_5)NO_4$, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylorthonitrophenylpropiolat und krystallisirt in gelben, bei 115° schmelzenden Nadeln [1]).

(611) Indoxylsäure, $C_9H_7NO_3$. Der Aethylester derselben entsteht durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Aethylorthonitrophenylpropiolat oder von Zink und Salzsäure auf Aethylisatogenat, wobei zunächst der Ester der Pseudoindoxylsäure entsteht, welche sich sofort in Indoxylsäure umsetzt, gerade wie Pseudoisatin in Isatin:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop N}\right\rangle C.CO_2.C_2H_5 + 4H = H_2O + \quad (N-O)$$

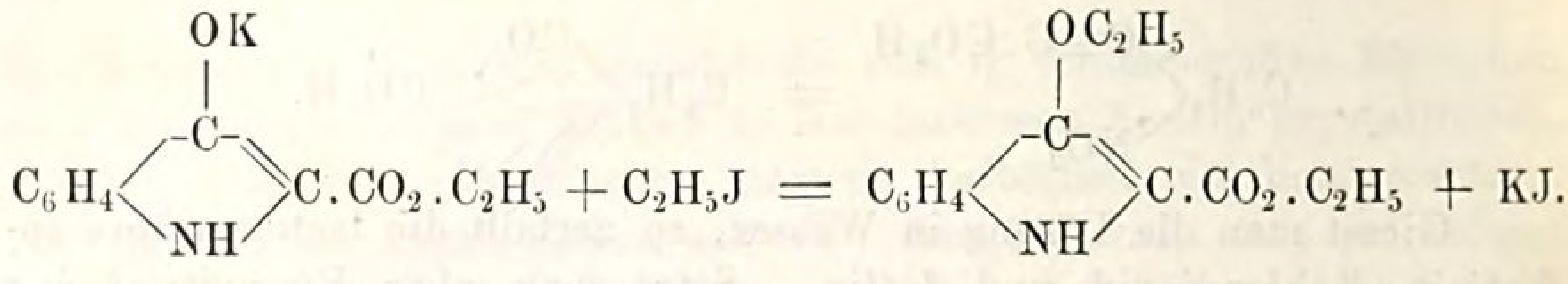
$$C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CH.CO_2.C_2H_5 = C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop -NH-}\right\rangle C.CO_2.C_2H_5.$$

Um die Säure darzustellen, trägt man den Ester in mit etwas Wasser versetztes, auf 180° erhitztes Aetznatron und zersetzt das Product mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich die Indoxylsäure als krystallinisches Pulver abscheidet, welches bei 122° bis 123° unter starker Gasentwickelung schmilzt [2]). Ihre verdünnte alkalische Lösung absorbirt rasch Sauerstoff unter Bildung von Indigoblau, das auch durch die Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf die Säure entsteht, sowie, wenn ihre alkalische Lösung mit Orthonitrophenylpropiolsäure erwärmt wird.

Aethylindoxylat bildet farblose, dicke Prismen, welche bei 120° bis 121° schmelzen, sich in wässerigen Alkalien ohne Zersetzung lösen und durch Kohlendioxid wieder gefällt werden. Erwärmt man es mit Schwefelsäure, so geht es glatt in Indigosulfonsäure über. Kocht man es mit Wasser, so entsteht Indoxyl, welches, mit Isatin in heisser Lösung zusammengebracht, das dem Indigo isomere Indigorubin bildet.

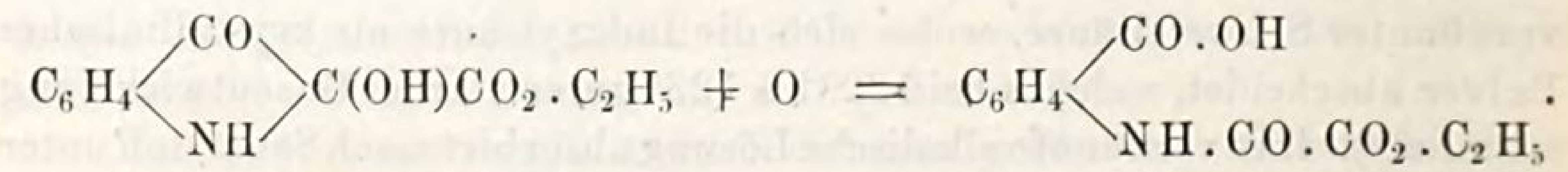
Aethylindoxylsäure, $C_8H_5(OC_2H_5)NCO_2H$. Der Aethylester derselben entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid und Kali auf Aethylindoxylat, das sich demnach wie ein Phenol verhält:

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1741; **15**, 780. [2]) Baeyer, ibid. **14**, 1742; Forrer, ibid. **17**, 975.

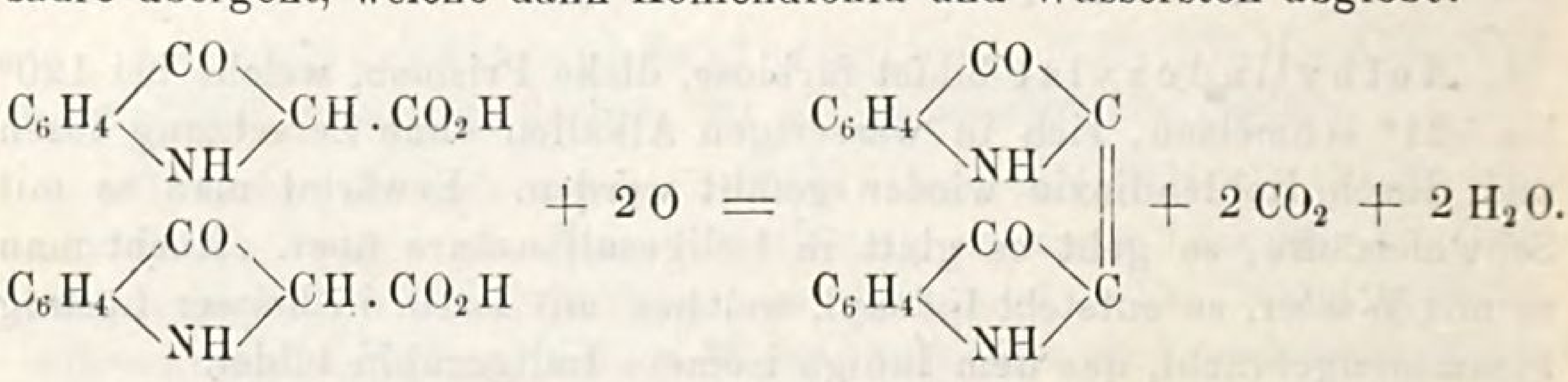


Derselbe bildet grosse farblose Krystalle, welche bei 98° schmelzen. Um daraus die Säure zu erhalten, kocht man seine alkoholische Lösung mit Baryt und säuert dann an. Sie krystallisirt in Blättchen, welche bei 160° schmelzen. In alkalischer Lösung wird sie nicht zu Indigo oxydirt, wohl aber durch Eisenchlorid und Salzsäure. Salpetrige Säure verwandelt sie in Aethylnitrosoindoxylsäure, $C_8H_4(OC_2H_5)N(NO)CO_2H$, welche aus Weingeist in grossen, flachen, goldgelben Nadeln krystallisirt.

Indoxanthinsäure, $C_9H_7NO_4$. Der Aethylester derselben entsteht durch vorsichtige Oxydation von Aethylindoxylat mit Eisenchlorid und krystallisirt aus Aether in strohgelben Nadeln oder langen, monoklinen Prismen, welche grüngelbes Licht reflectiren und sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen. Setzt man Natriumnitrit und dann Schwefelsäure zur Lösung, so bildet sich Aethylnitrosoindoxanthat, $C_{11}H_{10}(NO)NO_4$, welches gelbliche Nadeln oder Tafeln bildet und Liebermann's Reaction giebt. Von Chromsäurelösung wird der Indoxylsäure- und der Indoxanthinsäureester zu Aethyloxalanthranilsäure oxydirt, während letztere durch Reductionsmittel wieder in den ersteren übergeht. Dem Aethylindoxanthat kommt demnach wohl folgende Constitution zu, welche die Bildung der Aethyloxalanthranilsäure einfach erklärt[1]):

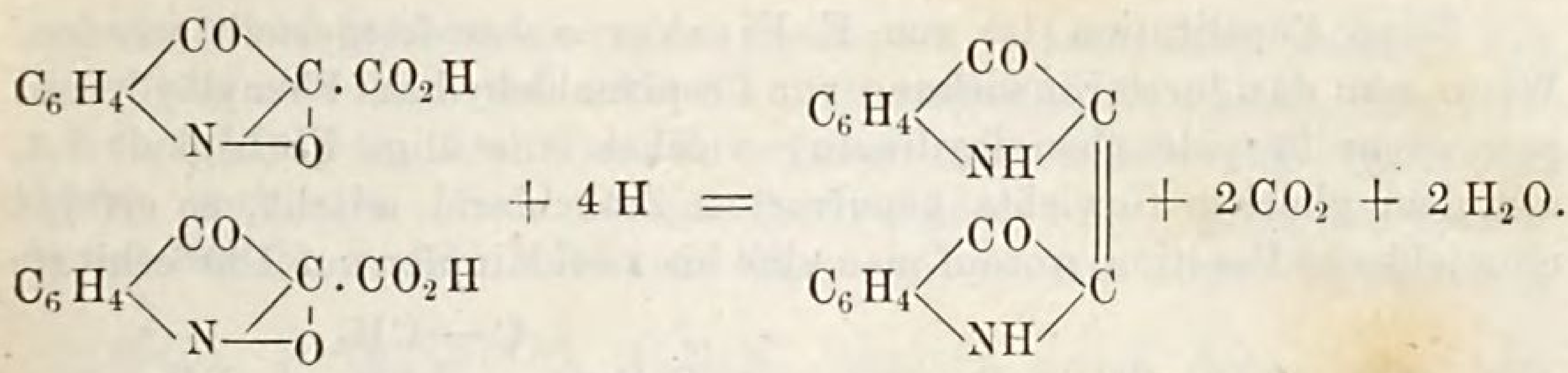


Die Bildung von Indigoblau aus Indoxylsäure lässt sich leicht erklären, wenn man annimmt, dass sie zunächst wieder in Pseudoindoxylsäure übergeht, welche dann Kohlendioxid und Wasserstoff abgiebt:



Bei der Umwandlung von Orthonitrophenylpropiolsäure in Indigo entsteht wohl zunächst Isatogensäure, die dann Reduction erleidet:

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 775.



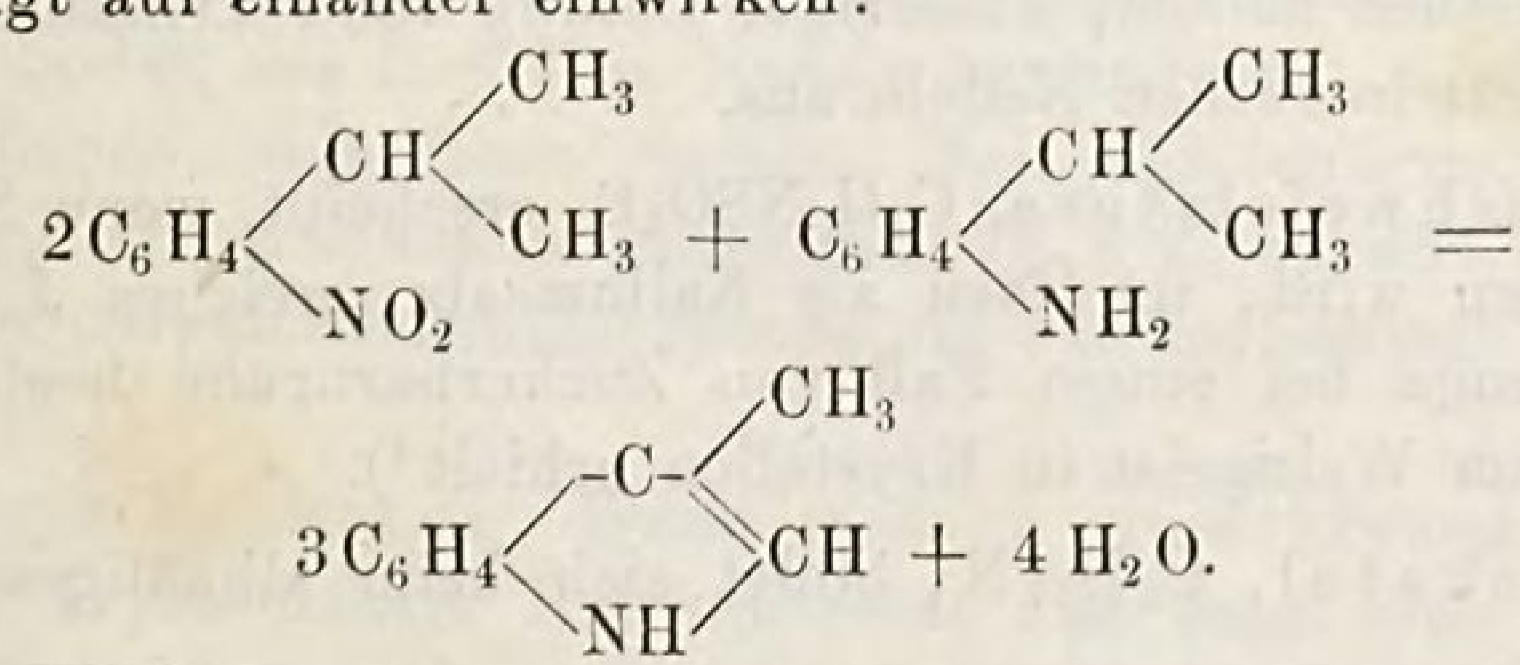
Indole, C_9H_9N.

(612) Skatol, C_9H_9N, wurde von Brieger, neben wenig Indol, in den menschlichen Excrementen (τὸ σκατὸς, Fäces) aufgefunden, aber nicht in denen des Hundes, weder bei Fleischfütterung noch Brodnahrung [1]). Tappeiner fand es im Pansen des Rindes, während im Dickdarm und Dünndarm nur Indol vorkommt. Beim Pferde dagegen findet sich letzteres im Dünndarm und Blinddarm, im Dickdarm dagegen konnte er nur Phenole nachweisen, im Grimmdarm aber Skatol [2]). Letzteres bildet sich neben Indol bei der Fäulniss von Eiweiss, und wenn man dieses mit Aetzkali schmilzt [3]). Ferner entsteht es beim Faulen von Fleisch [4]), namentlich bei Gegenwart von Pankreas [5]) und noch reichlicher erhält man es aus Rinderhirn [6]).

Baeyer fand, dass es auch neben Indol aus Indigo erhalten wird, wenn man ihn zu der erwähnten gelben Verbindung reducirt und dieselbe mit Zinkstaub erhitzt [7]). O. Fischer und German gewannen es durch Erhitzen von Anilinzinkchlorid mit Glycerin [8]):

$$C_6H_7N + C_3H_8O_3 = C_9H_9N + 3H_2O.$$

Fileti stellte es aus Orthonitrocuminsäure, $C_6H_3(NO_2)CH(CH_3)_2CO_2H$, dar, indem er ihr Baryumsalz mit Eisenfeile oder Zinkstaub destillirte. Eine bessere Ausbeute erhielt er, als er ein Gemisch dieses Salzes mit Orthoamidocumidinsäure und Aetzbaryt erhitzte [9]). Hierbei entsteht zunächst ein Gemisch von Orthonitrocumol und Orthoamidocumol, welche wohl wie folgt auf einander einwirken:



1) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1027. 2) Ibid. 14, 2382. 3) Nencki, Journ. prakt. Chem. [2] 17, 98. 4) E. u. H. Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 648; 18, 79. 5) Brieger, ibid. 12, 1985. 6) Nencki, Hoppe-Seyler's Zeitschr. 4, 371. 7) Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 2339. 8) Ibid. 16, 710. 9) Ibid. 16, 2927.

Seine Constitution ist von E. Fischer sicher festgestellt worden. Wenn man das durch Einwirkung von Propionaldehyd auf Phenylhydrazin gewonnene Propidenphenylhydrazin, welches eine ölige Flüssigkeit ist, mit dem gleichen Gewichte gepulvertem Zinkchlorid mischt, so erfolgt eine lebhafte Reaction, worauf man eine bis zwei Minuten auf 180° erhitzt:

$$C_6H_5.N_2H{=}CH_2.CH_2.CH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}-C{=}CH_3\\ \quad\searrow CH\\ NH\nearrow\end{matrix}\right. + NH_3.$$

Das gebildete Skatol wird mit Wasser überdestillirt[1]). Dasselbe findet sich auch unter den Producten, welche man durch Destillation von Strychnin mit Kalk erhält[2]). Es krystallisirt aus heissem Wasser oder besser aus Ligroïn in blendend weissen Blättchen, schmilzt bei 95° und siedet bei 265° bis 266°. Nach Nencki und Brieger hat es einen anhaftenden fäcalen Geruch, während nach Baeyer derselbe rein stechend ist, wie auch O. Fischer und German angeben, welche aber zugleich bemerken, dass es im fein vertheilten Zustande, wie an den Händen und in den Kleidern, höchst unangenehm riecht. E. Fischer dagegen sagt, dass es, selbst wenn man es in das Nitrosamin überführt und daraus wieder gewinnt, einen intensiven, anhaftenden, an Fäces erinnernden Geruch besitzt[3]).

Bringt man einen mit starker Salzsäure befeuchteten Fichtenspan in eine wässerige oder weingeistige Skatollösung, so tritt keine Färbung ein; befeuchtet man ihn aber mit einer heissen, weingeistigen Lösung und taucht ihn dann in kalte, starke Salzsäure, so färbt er sich erst kirschroth und dann dunkelviolett.

Setzt man Natriumnitrit zu seiner kalten Lösung in Eisessig, so färbt er sich dunkelbraun und auf Zusatz von Wasser fällt das Nitrosamin als gelbes Oel aus, welches in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Es giebt Liebermann's Reaction und wird durch Zinkstaub und verdünnte Säuren wieder in Skatol verwandelt. Seine Bildung ist sehr charakteristisch und kann zur Unterscheidung und Trennung des Skatols von Indol und Methylketol benutzt werden (E. Fischer).

Beim Mischen heisser, wässeriger Lösung von Pikrinsäure und Skatol fällt das Pikrat in rothen Nadeln aus.

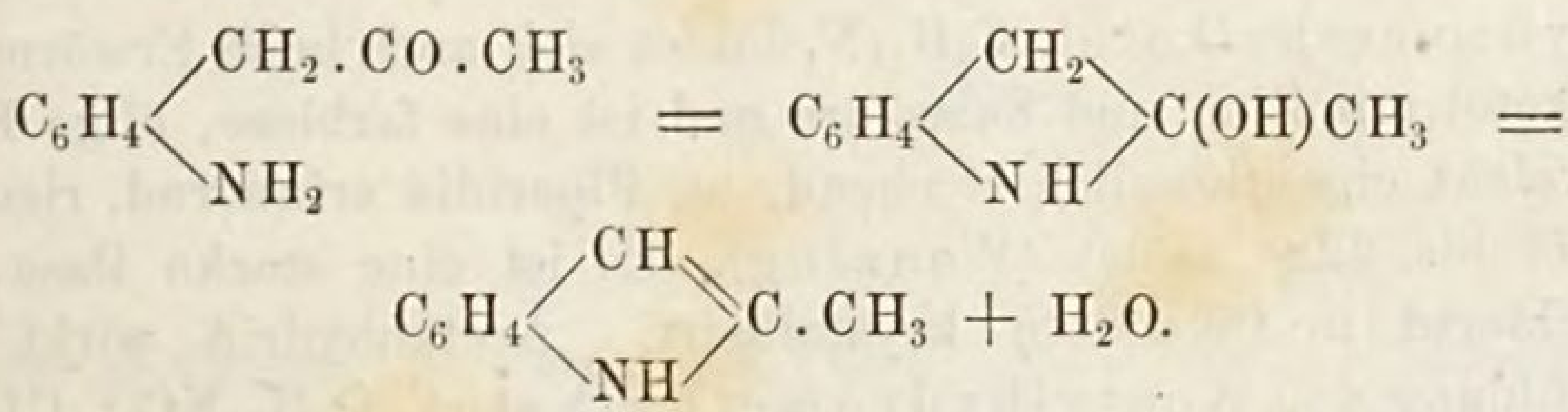
Skatolschwefelsäure, $C_9H_8NSO_4H$, erscheint, wenn Skatol innerlich genommen wird, im Harn als Kaliumsalz, welches J. G. Otto in grösserer Menge bei einem Fall von Zuckerharnruhr beobachtete und aus kochendem Weingeist in Krystallen erhielt[4]).

Hydroskatol, $C_9H_{11}N$, bildet sich beim allmäligen Zusatz von

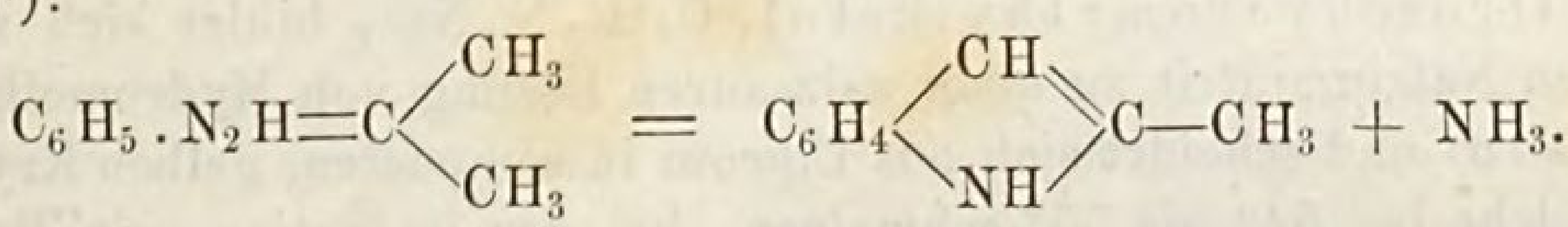
1) Ann. Chem. Pharm. 236, 137. 2) Stoehr, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1108. 3) H. Kopp sagt über die zusammengesetzten Aether: „Der Geruch ist schwer zu definiren und verschiedene würden ihn wohl oft verschieden angeben (Buttersäureäther riecht dem einen wie alter Käs, dem anderen wie Ananas).“ Pogg. Ann. 72, 259. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, Ref. 380.

Zinkstaub und Salzsäure zu einer kochenden, alkoholischen Lösung von Skatol und eine ölige, bei 231° bis 232° siedende Flüssigkeit, deren Geruch an Piperidin und Chinolin erinnert und welche sich leicht mit Säuren verbindet. Sein Platinichlorid bildet feine, gelbe in Wasser schwer lösliche Nadeln, und sein Nitrosamin ist eine ölige Flüssigkeit [1]).

(613) Methylketol, C_9H_9N, entsteht durch Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Orthonitrobenzylmethylketon, welches dabei zu Amidobenzylmethylketon reducirt wird, das dann unter Abspaltung von Wasser in Methylketol übergeht, wobei wohl folgende Umsetzungen stattfinden [2]):



Man erhält es auch, wenn man Acetonphenylhydrazin mit fünf Theilen Zinkchlorid erst im Wasserbade und dann im Oelbade auf 180° erhitzt [3]):



Methylketol krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und aus Weingeist in Blättchen, die bei 60° schmelzen und dem Indol ähnlich riechen. Es siedet bei 272°, und sein Dampf hat das specifische Gewicht 4·75 [4]); es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth wie Indol; seine wässerige Lösung wird von salpetriger Säure gelb gefärbt und dann entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, während, auf Zusatz von Natriumnitrit zu der Lösung in Eisessig, sie sich dunkelroth färbt und auf Zusatz von Wasser ein rothbrauner Niederschlag gefällt wird, der Liebermann's Reaction nicht giebt. Von Indol und Skatol unterscheidet es sich dadurch, dass es ein Platinichlorid, $(C_9H_9N\,.\,HCl)_2PtCl_4$, bildet, das in gelben Nadeln krystallisirt. Sein Pikrat krystallisirt in feinen, gelbrothen Nadeln. Von Kaliumpermanganat wird Methylketol zu Acetorthoamidobenzoësäure (§. 330) oxydirt, welche demnach analog wie Oxalorthoamidobenzoësäure aus Carbostyril (§. 591) entsteht.

Amidomethylketol. Wenn man zu einer Lösung von Diazobenzolchlorid krystallisirtes Natriumacetat und dann eine alkoholische Lösung von Methylketol setzt, so bildet sich Methylketolazobenzol,

[1]) Wenzing, Ann. Chem. Pharm. **239**, 239. [2]) Baeyer u. Jackson, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 187; Jackson, ibid. **14**, 879. [3]) Fischer, Ann. Chem. Pharm. **236**, 126. [4]) Treadwell, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1466.

das sich nur in heissem Ligroïn in kleinen, compacten, rothen Krystallen ausscheidet und bei 115⁰ bis 116⁰ schmilzt. Durch Einwirkung von Salzsäure und Zinn geht es in Amidomethylketol über:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C-N{=}N.C_6H_5 \\ NH \end{matrix}\right\rangle C.CH_3 + 4H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C-NH_2 \\ NH \end{matrix}\right\rangle C.CH_3 + H_2N.C_6H_5.$$

Dasselbe krystallisirt in Blättchen, welche bei 112⁰ bis 113⁰ schmelzen und sich an der Luft rasch rosa und dann dunkelroth färben. Sein Hydrochlorat bildet schöne Prismen. Erwärmt man es mit Zinkstaub und Salzsäure, so entsteht die folgende Verbindung [1]).

Hydromethylketol, $C_9H_{11}N$, bildet sich auch beim Erwärmen von Methylketol mit Zinn und Salzsäure und ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche eigenthümlich stechend, an Piperidin erinnernd, riecht und bei 227⁰ bis 228⁰ siedet (Wenzing). Es ist eine starke Base, deren Platinichlorid in Octoëdern krystallisirt. Acetanhydrid wirkt darauf unter Bildung von Acetylhydromethylketol, $C_9H_{10}NCO.CH_3$, ein, welches aus heissem Ligroïn in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei 55⁰ bis 56⁰ schmelzen.

Nitrosohydromethylketol, $C_9H_{10}N.NO$, bildet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu einer salzsauren Lösung von Hydromethylketol (Jackson) und scheidet sich aus Ligroïn in compacten, gelben Krystallen ab, welche bei 54⁰ bis 55⁰ schmelzen, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wieder in Hydromethylketol übergehen und Liebermann's Reaction geben, weshalb ihm folgende Constitution zukommt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ N \\ | \\ NO \end{matrix}\right\rangle CH.CH_3.$$

(614) Dimethylindol, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ N-CH_3 \end{matrix}\right\rangle C.CH_3$, entsteht beim Erhitzen von Acetonmethylphenylhydrazin, $C_6H_5.N_2(CH_3){=}C(CH_3)_2$, mit Zinkchlorid auf 130⁰ und krystallisirt aus heissem Ligroïn in feinen Nadeln, welche bei 56⁰ schmelzen, ohne Zersetzung flüchtig und in Wasser wenig, aber leicht in Weingeist und concentrirter Salzsäure löslich sind. Die letztere Lösung färbt einen Fichtenspan wie Indol. Dimethylindolpikrat krystallisirt aus Benzol in feinen, dunkelrothen Nadeln [2]).

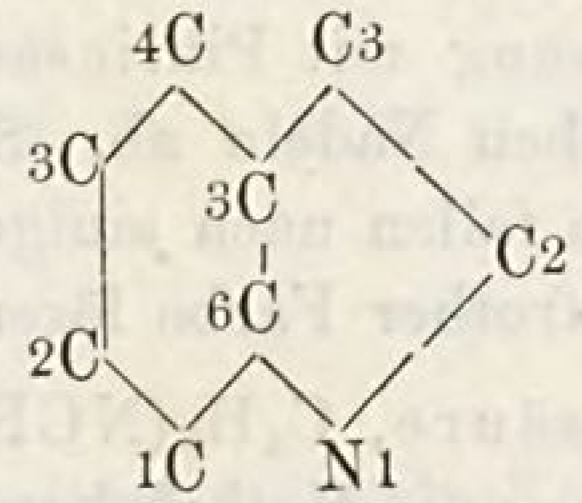
B3-Methylindol, $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix}>CH$, erhält man durch Erhitzen von B3, Pr2-Methylindolcarbonsäure, welche später beschrieben wird. Es krystallisirt aus heissem Wasser in schönen farblosen Nadeln,

[1]) Wagner, Ann. Chem. Pharm. **242**, 383. [2]) Degen, ibid. **236**, 153.

welche bei 58·5⁰ schmelzen und sonst im Geruch und ganzen Verhalten nicht von Indol zu unterscheiden sind [1]).

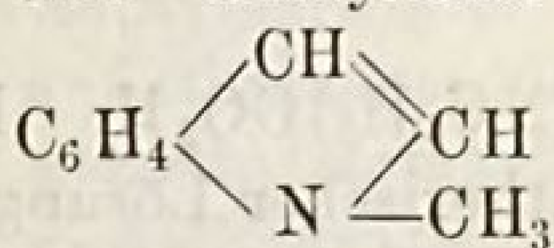
Ausser diesen kennt man noch andere Indole, welche zum Theil später beschrieben werden. Zur Bezeichnung derselben gebraucht E. Fischer folgende Nomenclatur:

„Der stickstoffhaltige Ring des Indols, welcher nichts anderes als ein Pyrrolring ist, erhält das Symbol Pr und die Zählung der Glieder beginnt im Pyrrolring mit dem Stickstoff und im Benzolring mit dem correspondirenden Kohlenstoffatom, im Sinne des folgenden Schemas“:

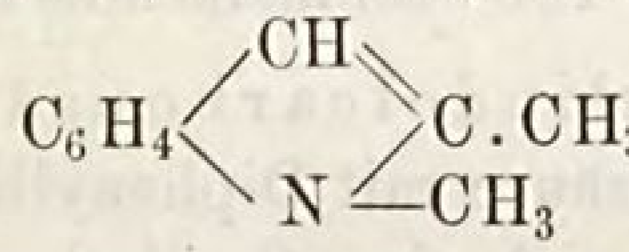


Um Irrthümer zu vermeiden, wird, wo nöthig, der Zahl für die Stellung des Stickstoffs als Index ein n beigefügt. Dem entsprechen folgende Namen [2]):

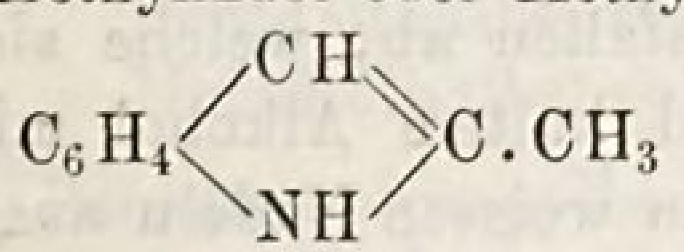
Pr 1ⁿ-Methylindol



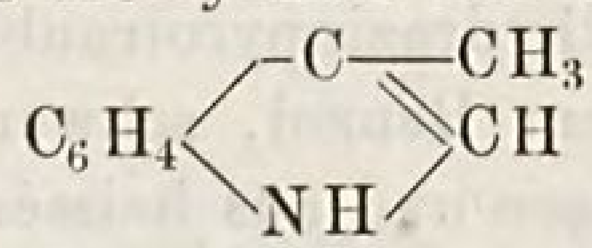
Pr 1ⁿ, 2-Dimethylindol



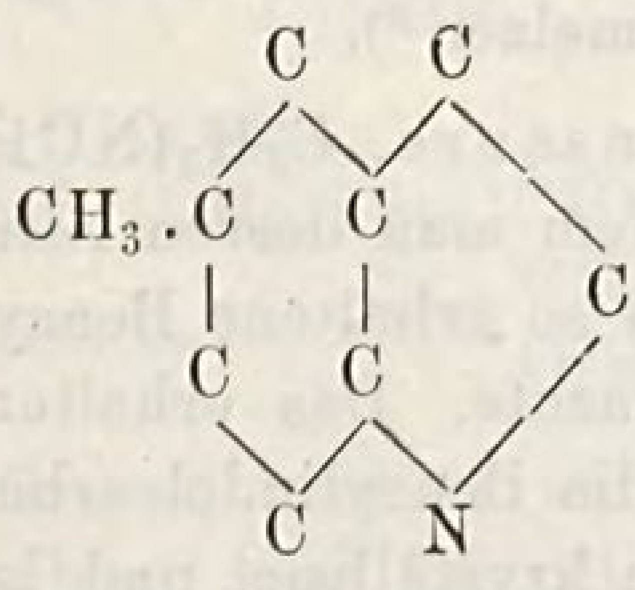
Pr 2-Methylindol oder Methylketol



Pr 3-Methylindol oder Skatol



Findet Substitution im aromatischen Kern statt, so bezeichnet man die Stellung mit B nebst Zahl. Die Substitution des B3-Methylindols ist daher:



Indolcarbonsäure, $C_9H_7NO_2$.

(**615**) Der Aethylester derselben entsteht, wenn man den der Phenylhydrazinpyrotraubensäure mit Zinkchlorid auf 195⁰ erhitzt:

$$C_6H_5.N_2H{=}CH{<}\begin{smallmatrix}CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{smallmatrix} = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH\\NH\end{smallmatrix}{>}C.CO_2.C_2H_5 + NH_3.$$

[1]) Raschen, Ann. Chem. Pharm. **239**, 223. [2]) Ibid. **236**, 121.

Derselbe krystallisirt in weissen Prismen und wird beim Erhitzen mit etwas Alkohol und mässig concentrirter Kalilauge leicht verseift. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Lösung fällt die Indolcarbonsäure als krystallinische Masse aus, welche aus siedendem Wasser in langen, feinen Nadeln krystallisirt, die bei 200° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen und bei 230° in Kohlendioxid und Indol zerfallen, das aber bei der hohen Temperatur zum grossen Theil weitere Veränderung erleidet.

Sie färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht; bringt man sie in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure zusammen, so scheidet sich das Pikrat in goldgelben Nadeln ab. Setzt man Salpetersäure zu ihrer Lösung in Eisessig, so fallen nach einiger Zeit gelbe Krystalle aus, die sich in Alkalien mit tiefrother Farbe lösen [1]).

Methylindolcarbonsäure, $C_8H_5(NCH_3)CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylphenylhydrazinpyrotraubensäure und krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 212° schmelzen und dabei allmälig in Kohlendioxid und Methylindol zerfallen.

Aethylindolcarbonsäure, $C_8H_5(NC_2H_5)CO_2H$, bildet schöne, farblose, bei 183° schmelzende Nadeln.

Phenylindolcarbonsäure, $C_8H_5(NC_6H_5)CO_2H$. Bringt man Pyrotraubensäure mit Diphenylhydrazin in ätherischer Lösung zusammen, so erwärmt sich das Gemisch und nach kurzer Zeit scheidet sich die Diphenylhydrazinpyrotraubensäure in Krystallen ab, welche sich leicht in heissem Benzol, schwer in Aether und kaltem Alkohol mit gelber Farbe lösen und aus heissem Alkohol sich in weissen Nadeln ausscheiden, die bei 145° schmelzen. Löst man sie in Eisessig, setzt rauchende Salzsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so entsteht Phenylindolcarbonsäure, welche aus verdünntem Weingeist in weissen Nadeln krystallisirt, die bei 176° schmelzen [2]).

Benzylindolcarbonsäure, $C_8H_5(NCH_2.C_6H_5)CO_2H$, wurde aus Benzylanilin erhalten, indem man dessen Nitrosamin mit Zinkstaub und Eisessig reducirte und das so erhaltene Benzylphenylhydrazin mit Pyrotraubensäure zusammenbrachte. Das erhaltene ölige Product gab beim Erwärmen mit Salzsäure die Benzylindolcarbonsäure, welche aus heissem Eisessig in derben Nadeln krystallisirt und bei 195° unter Gasentwickelung schmilzt [3]).

[1]) Fischer, Ann. Chem. Pharm. **236**, 141. [2]) Fischer und Hess, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 559. [3]) Antrick, Ann. Chem. Pharm. **227**, 360.

Cymolgruppe.

(616) Man kennt bis jetzt folgende Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$:

s-Tetramethylbenzol oder Durol
a-Tetramethylbenzol oder Isodurol
v-Tetramethylbenzol oder Prehnitol } $C_6H_2(CH_3)_4$.

Aethylparaxylol
s-Aethylmetaxylol
a-Aethylmetaxylol
a-Aethylorthoxylol } $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases}$.

Paradiäthylbenzol
Metadiäthylbenzol } $C_6H_4(C_2H_5)_2$.

Paramethylpropylbenzol oder Cymol
Orthomethylpropylbenzol oder Orthocymol
Metamethylpropylbenzol oder Metacymol } $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$.

Paraisocymol
Metaisocymol } $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix}$.

Butylbenzol, $C_6H_5 . C_4H_9$.

α-Isobutylbenzol, $C_6H_5 . CH_2 . CH(CH_3)_2$.

β-Isobutylbenzol, $C_6H_5 . CH < \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$.

Von diesen ist das Cymol, welches in der Natur vorkommt, am längsten bekannt. Die anderen sind künstlich erhalten worden; einige hat man auch in Steinölen und in den Producten der trockenen Destillation von Harz und Steinkohlen aufgefunden.

Tetramethylbenzole, $C_6H_2(CH_3)_4$.

s-Tetramethylbenzol (1:2:4:5) wurde von Fittig und Jannasch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Methyljodid und Brompseudocumol erhalten und Durol genannt, da es sich von den

damals bekannten Benzolkohlenwasserstoffen dadurch unterschied, dass es bei gewöhnlicher Temperatur starr (*durus*) ist [1]). Eine bessere Ausbeute erhält man bei Anwendung von Dibrommetaxylol [2]) oder Dibromparaxylol [3]). Es bildet sich auch durch Einwirkung von Methylchlorid auf ein Gemisch von Toluol und Aluminiumchlorid [4]), wobei zunächst Orthoxylol, neben kleinen Mengen seiner Isomeren, entsteht. Dasselbe liefert bei weiterer Methylirung fast ausschliesslich Pseudocumol, und dieses geht dann in Durol über, welches man daher leicht gewinnt, wenn man in ein auf 75° bis 85° erhitztes Gemenge von einem Theil Aluminiumchlorid und fünf Theilen Pseudocumol durch Schwefelsäure getrocknetes Methylchlorid leitet [5]).

Durol entsteht auch in kleiner Menge, wenn man Terpentinöl durch ein glühendes Rohr leitet [6]), und kommt im Steinöl von Baku [7]) und im Steinkohlentheer [8]) vor.

Es ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich und krystallisirt aus den beiden letzteren in schönen grossen Tafeln oder Prismen, während es sich aus Petroleumäther in stark lichtbrechenden, schönen, klaren, monoklinen Krystallen ausscheidet. Sein Geruch ist dem des Camphers ähnlich; es schmilzt bei 80°, siedet bei 191° bis 192° und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in Blättern oder Tafeln.

Erhitzt man es mit Phosphorpentachlorid, so entsteht das Chlorid $C_6H_2(CH_2Cl)_4$, das aus Aether sich in Krystallen abscheidet, welche bei 144° schmelzen und beim längeren Erhitzen mit sehr verdünnter Kalilauge in den Alkohol $C_6H_2(CH_2.OH)_4$ übergehen, der eine zähe, in Wasser wenig lösliche, bittere Masse ist [9]).

Bromdurol, $C_6HBr(CH_3)_4$, krystallisirt aus heissem Weingeist in perlmutterglänzenden, bei 61° schmelzenden Blättern.

Dibromdurol, $C_6Br_2(CH_3)_4$, bildet lange, dünne, bei 199° schmelzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol kaum löslich sind.

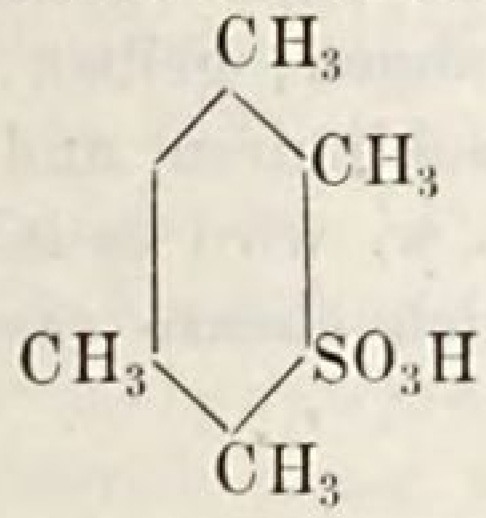
Dinitrodurol, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$, krystallisirt in rhombischen Prismen und schmilzt bei 205°.

Durolsulfonsäure, $C_6H(SO_3H)(CH_3)_4$, bildet sich nur schwierig, wenn man Durol mit Schwefelsäure unter häufigem Umrühren sechs bis acht Stunden in Berührung lässt, während wenn man die fertig gebildete Sulfonsäure oder ihr wasserfreies Natriumsalz mit Schwefelsäure zusammenbringt, sich Durol ausscheidet. Lässt man aber das Gemisch einige Tage stehen und erwärmt dann einige Stunden auf 40° bis 50°,

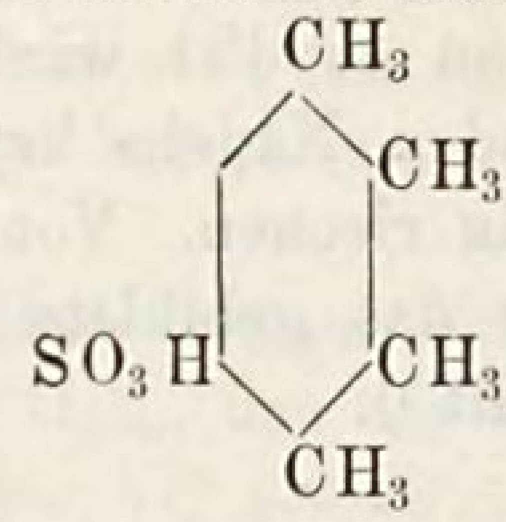
1) Zeitschr. Chem. 1870, 161. 2) Jannasch, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 692; Gissmann, Ann. Chem Pharm. 216, 200. 3) Jannasch, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1354. 4) Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [6] 1, 449; Ador und Rilliet, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 329. 5) Jacobsen, ibid. 14, 2624. 6) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] 19, 164. 7) Markownikow, Ann. Chem. Pharm. 234, 114. 8) Schulze, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 30. 9) Colson, Bull. soc. chim. 46, 198.

so bildet sich etwas Hexmethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$, neben der Sulfonsäure des v-Tetramethylbenzols oder Prehnitols und β- und γ-Pseudocumolsulfonsäure, welche auch beim Erhitzen von Durol mit Schwefelsäure erhalten werden:

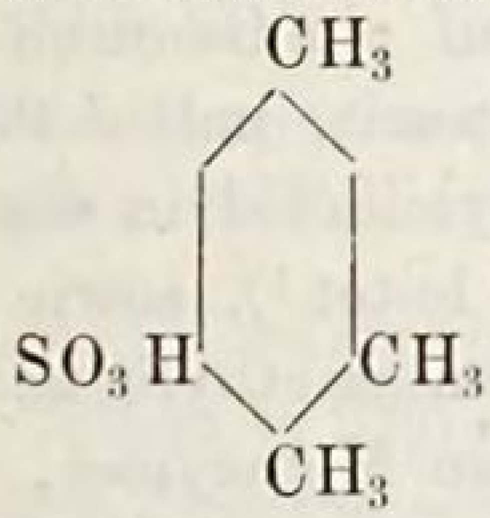
Durolsulfonsäure



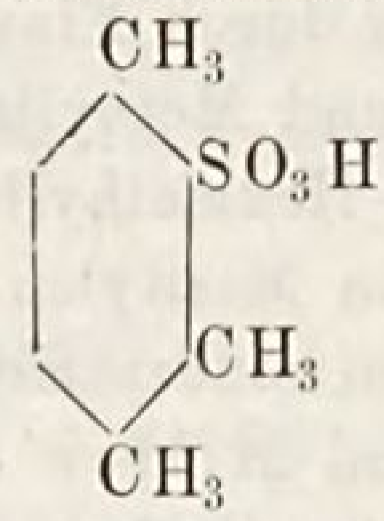
Prehnitolsulfonsäure



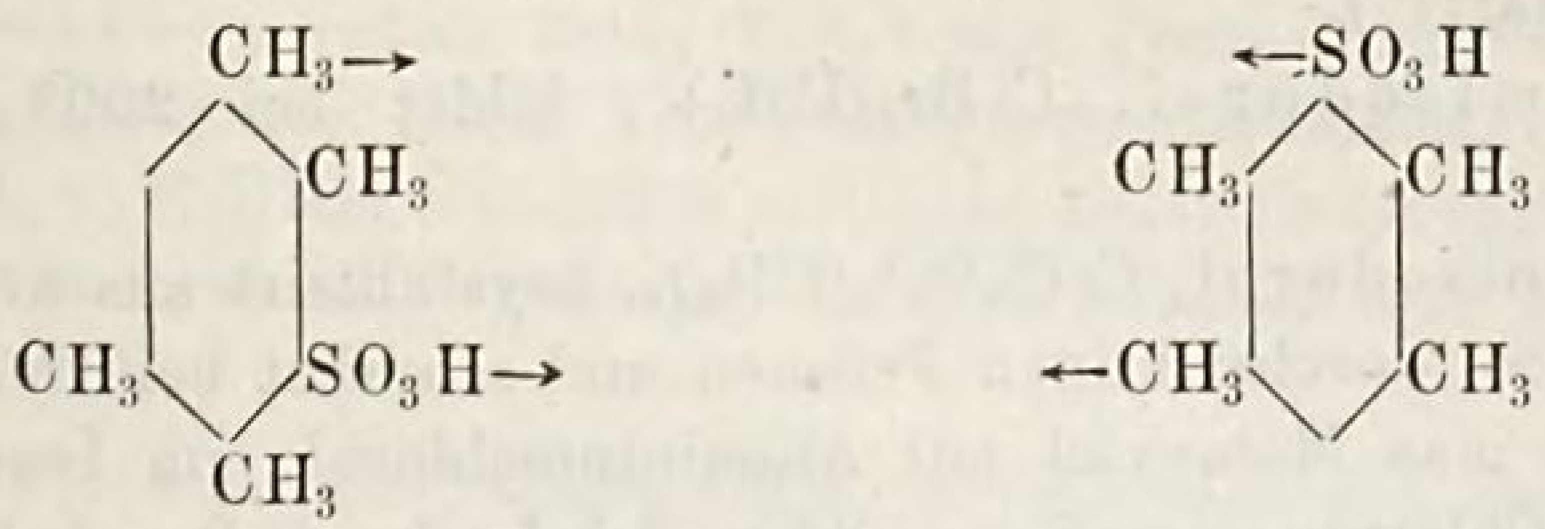
β-Pseudocumolsulfonsäure



γ-Pseudocumolsulfonsäure



Bei der Bildung der beiden letzteren kann nicht die von Pseudocumol vorausgehen, da sich sonst die α-Sulfonsäure bilden müsste. Dieselben entstehen daher wohl, indem sich von der Durolsulfonsäure zwei verschiedene Methylgruppen abspalten. Beim Uebergange von Durolsulfonsäure in Prehnitolsulfonsäure findet ein Platzwechsel zweier Seitenketten statt, vielleicht in folgender Weise [1]):



Dieselbe kann aber auch durch Vereinigung von Methyl mit β-Pseudocumolsulfonsäure entstehen.

Durolsulfonchlorid, $C_6H(SO_2Cl)(CH_3)_4$, bildet sich, neben der Sulfonsäure, wenn man Durol in eiskalte Chlorsulfonsäure, $SO_2(OH)Cl$, einträgt und krystallisirt aus Aether in glasglänzenden, spröden Prismen, welche bei 99° schmelzen.

Durolsulfamid, $C_6H(SO_2.NH_2)(CH_3)_4$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in schönen, langen, bei 155° schmelzenden Prismen ab.

Durenol, $C_6H(OH)(CH_3)_4$, entsteht beim Schmelzen der Sulfonsäure mit Kali und krystallisirt aus warmem Weingeist in grossen, flachen

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1209.

Prismen, welche bei 117° schmelzen. Es siedet bei 249° und sublimirt sehr leicht schon beim Schmelzpunkt [1]).

Durolchinon, $C_6(CH_3)_2O_2$. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine essigsaure Lösung von Dinitrodurol bildet sich das in glänzenden Tafeln krystallisirende Diamidodurol, welches von Eisenchlorid zu dem Chinon oxydirt wird, das aus Ligroïn in langen, gelben, bei 111° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die leicht sublimiren und schwach chinonartig riechen. Von schwefliger Säure u. s. w. wird es leicht reducirt; aber das gebildete Hydrochinon oxydirt sich ebenso rasch wieder an der Luft [2]).

(617) a-Tetramethylbenzol oder Isodurol (1:3:4:5) erhielt Jannasch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brommesitylen und Methyljodid [3]). Es bildet sich auch, neben Pentamethylbenzol und Hexmethylbenzol, wenn man Methylchlorid in ein erwärmtes Gemisch von Mesitylen und Aluminiumchlorid leitet [4]), sowie durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol [5]). Armstrong und Miller erhielten es auch, neben Metacymol, durch Einwirkung von Zinkchlorid oder Jod auf Campher [6]); Markownikow fand es im Steinöl von Baku und Schulze im Steinkohlentheer [7]). Es ist eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 195° siedet [8]) und in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Bromisodurol, $C_6HBr(CH_3)_4$, ist eine bei 252° bis 254° siedende Flüssigkeit, die bei sehr niedriger Temperatur zu perlmutterglänzenden Blättern erstarrt [9]).

Dibromisodurol, $C_6Br_2(CH_3)_4$, bildet bei 209° schmelzende Nadeln.

Dinitroisodurol, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$, krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen, durchsichtigen Prismen und schmilzt bei 156°.

Erhitzt man Metaxylol mit Aluminiumchlorid, am besten in einem Strome von Chlorwasserstoff, so bilden sich Isodurol, Durol, Pseudocumol, Mesitylen, Paraxylol, Toluol und Benzol. Dieselben Producte entstehen aus Pseudocumol und aus Mesitylen, und ganz ähnlich verhalten sich andere aromatische Kohlenwasserstoffe, indem zugleich ein Aufbau und Abbau stattfindet, wobei scheinbar isomere Kohlenwasserstoffe in einander übergehen, wie Metaxylol in Paraxylol, welches letztere jedenfalls aus zuerst entstandenem Toluol gebildet wird, und in ähnlicher Weise geht Pseudocumol in Mesitylen und letzteres wieder in ersteres über [10]).

[1]) Jacobsen und Schnapauff, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 284. [2]) Nef, ibid. 18, 2806; Ann. Chem. Pharm. 237, 4. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 355. [4]) Jacobsen, ibid. 14, 2629. [5]) Jacobsen, ibid. 19, 1216. [6]) Ibid. 16, 2255. [7]) Ibid. 20, 409. [8]) Jacobsen, ibid. 15, 1853. [9]) Bielefeld, Ann. Chem. Pharm. 198, 380. [10]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 338; Anschütz und Immendorff, ibid. 18, 657; Anschütz, Ann. Chem. Pharm. 235, 150.

Isodurenol, $C_6H(OH)(CH_3)_4$, ist aus Isoduridin erhalten worden und bildet weisse, bei 80° bis 81° schmelzende Krystalle.

Isoduridin, $C_6H(NH_2)(CH_3)_4$, findet sich unter den Nebenproducten, welche bei der Darstellung des α-Pseudocumidins entstehen [1]) und bildet sich auch, wenn man das Hydrochlorat des letzteren, oder das des Mesidins, mit Methylalkohol auf 300° erhitzt [2]). Es ist eine ölige bei 250° bis 253° siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt, welche bei 14° schmelzen.

Durch Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali entsteht Tetramethylphenylcarbamin, $C_6H(NC)(CH_3)_4$, das den charakteristischen Geruch dieser Verbindungen besitzt, bei 51° schmilzt und beim Erhitzen auf 240° in das Nitril übergeht, welches bei 68° bis 69° schmelzende Krystalle bildet. Dasselbe wird von Salzsäure erst bei 250° angegriffen, wobei aber nicht die entsprechende Säure entsteht, sondern dieselbe zerfällt in Kohlendioxid und Isodurol.

(619) v-Tetramethylbenzol oder Prehnitol (1 : 2 : 3 : 4) erhielt Jacobsen, indem er Durol, wie oben angegeben, in Prehnitolsulfonsäure überführte und dieselbe von den Pseudocumolsulfonsäuren dadurch trennte, dass er das Gemisch in die Amide überführte und diese aus Weingeist umkrystallisirte. Aus dem am schwersten löslichen Prehnitolsulfamid, das bei 18,7° schmilzt, wurde durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° bis 180° reines Prehnitol erhalten, das eine bei 204° siedende Flüssigkeit ist, welche bei niedriger Temperatur zu einer grosskrystallinischen Masse erstarrt und bei — 4° schmilzt.

Wie Jacobsen später fand, bildet sich Prehnitolsulfonsäure auch, neben Hexmethylbenzol, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol, $C_6H(CH_3)_5$, weshalb vielleicht beim Uebergang von Durol in Prehnitol ersteres sich zunächst in Pseudocumol und Pentamethylbenzol umsetzt [3]).

Dibromprehnitol, $C_6Br_2(CH_3)_4$, krystallisirt aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol in schönen, langen Prismen, welche bei 210° schmelzen.

Dinitroprehnitol, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$, scheidet sich aus Weingeist in derben, glasglänzenden, bei 178° schmelzenden Prismen ab [4]).

Durch Einwirkung von Methylchlorid auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten Friedel und Crafts, sowie Ador und Rilliet ein Tetramethylbenzol, das bei 185° bis 190° siedet und wahrscheinlich der Hauptsache nach aus Isodurol besteht, während Kelbe und Pathe durch Erhitzen von v-Brompseudocumol mit Methyljodid und Natrium eines erhielten, welches zwischen 170° bis 190° destillirt [5]) und seiner Bildung nach jedenfalls unreines Prehnitol ist.

1) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1912. 2) Nölting u. Baumann, ibid. **18**, 1147. 3) Ibid. **20**, 900. 4) Ibid. **19**, 1209. 5) Ibid. **19**, 1551.

Trimethylbenzolcarbonsäuren, $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$.

Bei den folgenden Zahlen ist die Stellung des Carboxyls mit 1 bezeichnet.

(620) Durylsäure (1:2:4:5) wurde von Jannasch durch Oxydation von Durol mit Salpetersäure erhalten und Cumylsäure genannt[1]). Statt Salpetersäure kann man auch eine Lösung von Chromtrioxid in Eisessig anwenden[2]). Reuter erhielt sie durch Zusammenschmelzen von Kalium-α-pseudocumolsulfonat mit Natriumformiat[3]). Am besten gewinnt man sie aber, indem man mit einer Lösung von Kupfervitriol und Kaliumcyanid auf Diazopseudocumolchlorid einwirkt, wobei Duronitril, $C_6H_2(CH_3)_3CN$, entsteht, das aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt, bei 57·5° schmilzt, bei 250° siedet und beim längeren Kochen mit concentrirtem, alkoholischem Kali in die Säure übergeht[4]). Sie ist kaum in Wasser löslich, verflüchtigt sich mit Wasserdampf und krystallisirt aus heissem Benzol in prachtvoll glänzenden, zolllangen Nadeln und aus Weingeist in Prismen, die bei 149° bis 150° schmelzen.

Dinitrodurylsäure, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3CO_2H$, erhält man am besten, indem man gut gekühlte Lösungen von Durylsäure und Salpeter in Schwefelsäure zusammenbringt. Sie bildet ein gelbes Pulver, das wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und bei 205° schmilzt. Aus verdünntem Alkohol oder alkoholhaltigem Aether krystallisirt sie in schönen Prismen, welche Krystallalkohol enthalten, der leicht entweicht und die Säure als amorphes Pulver zurücklässt[5]).

Diamidodurylsäure, $C(NH_2)_2(CH_3)_3CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Zinkstaub und verdünnter Essigsäure auf die vorhergehende Verbindung. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, filzigen Nadeln, welche bei 221° unter Zersetzung schmelzen[6]).

Oxydurylsäure, $C_6H(OH)(CH_3)_3CO_2H$, bildet sich beim anhaltenden Schmelzen von Durenol mit Kali und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen, bei 148° schmelzenden Nadeln, welche leicht sublimiren. Ihre alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt, und die Lösungen ihrer Salze geben damit einen schmutzigbraunen Niederschlag. Erhitzt man sie mit Salzsäure auf 200°, so entsteht β-Pseudocumenol (§. 526)[7]).

Pseudocumolchinoncarbonsäure, $C(CH_3)_3O_2(CO_2H)$, erhielt Nef durch Oxydation einer salzsauren Lösung von Diamidodurylsäure

1) Zeitschr. Chem. 1870, 449; Nef, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2801. 2) Gissmann, Ann. Chem. Pharm. **216**, 205. 3) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 29. 4) Haller, ibid. **18**, 93; Nef, Ann. Chem. Pharm. **237**, 3. 5) Gissmann, loc. cit.; Nef, loc. cit. 6) Nef, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 3496. 7) Jacobsen und Schnapauff, ibid. **18**, 2841.

mit Eisenchlorid. Aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich als ölige Flüssigkeit ab, die sich nach einigen Stunden in tief goldgelbe, federförmig gruppirte Nadeln verwandelt, welche den Chinongeruch deutlich hervortreten lassen und sich bei 130° unter Gasentwickelung zersetzen.

Dioxydurylsäure oder Pseudocumolhydrochinonsäure, $C(CH_3)_3(OH)_2CO_2H$, bildet sich durch Reduction der Chinonsäure mit Zinkstaub in alkalischer Lösung und krystallisirt aus heissem Wasser in radial gruppirten, zu Kügelchen vereinigten Nadeln, welche bei 210° unter Zersetzung schmelzen und sich in Alkalien mit tief violetter Farbe lösen. Eisenchlorid oxydirt sie in saurer Lösung unter Grünfärbung wieder zu der Chinonsäure, welche das erste Beispiel einer Benzochinoncarbonsäure ist [1]).

(621) α-Isodurylsäure (1:3:4:5) wurde von Bielefeldt zuerst durch Oxydation von Isodurol erhalten [2]), und Jacobsen zeigte dann, dass dabei auch die anderen, der Theorie nach möglichen Isodurylsäuren entstehen [3]).

Indem man das Gemisch in die Baryumsalze verwandelt, lässt sich leicht das der α-Isodurylsäure in Krystallen gewinnen. Die daraus abgeschiedene Säure ist nur wenig in Wasser löslich; aus Weingeist, der sie leicht aufnimmt, scheidet sie sich in compacten Prismen und aus Aether in grossen, klaren, stark lichtbrechenden, monoklinen Krystallen ab. Sie schmilzt bei 215°, sublimirt leicht in langen, glänzenden Nadeln, ist mit Wasserdampf flüchtig und liefert Hemellithol, wenn man sie mit Kalk destillirt.

β-Isodurylsäure (1:2:4:6) lässt sich von der γ-Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther trennen, in welchem die letztere leichter löslich ist, als die β-Isodurylsäure. Dieselbe scheidet sich beim Verdunsten in glänzenden, durchsichtigen, derben, harten Prismen aus, welche bei 151° schmelzen; mit Kalk destillirt, liefert sie reines Mesitylen.

γ-Isodurylsäure (1:2:3:5) krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Nadeln, die bei 84° bis 85° schmelzen und sich leicht mit Wasserdampf verflüchtigen. In kaltem Wasser ist sie kaum, in heissem ziemlich leicht löslich; bei der Destillation mit Kalk liefert sie Pseudocumol.

Prehnitylsäure (1:2:3:4) bildet sich, ohne eine isomere Säure, beim Kochen von Prehnitol mit verdünnter Salpetersäure. Sie krystallisirt aus heissem Weingeist in langen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen, welche bei 167·5° schmelzen und sich ziemlich leicht mit Wasserdampf verflüchtigen. Mit Kalk destillirt, zerfällt sie in Kohlendioxid und Hemellithol [4]).

[1]) Nef, Ann. Chem. Pharm. **237**, 1. [2]) Ibid. **198**, 380. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 15, 1853. [4]) Jacobsen, ibid. **19**, 1209.

Dimethylbenzoldicarbonsäuren, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$.

(622) α-Cumidinsäure (1:3:4:6). Bei der Oxydation von Durol erhielt Jannasch neben der Durylsäure auch die zweibasische Cumidinsäure [1]), welche aber, wie Schnapauff zeigte, ein Gemisch zweier Isomeren ist, die auch bei der Oxydation von Durylsäure mit Kaliumpermanganat entstehen und sich leicht mittelst der Methylester trennen lassen.

α-Cumidinsäure entsteht auch, wenn man Dibrommetaxylol mit Aethylchlorocarbonat und Natriumamalgam unter Druck erhitzt; sie ist wenig in Wasser, leichter in heissem Weingeist löslich, aus dem sie in mikroskopischen, glasglänzenden Prismen krystallisirt, welche beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in feinen Blättchen sublimiren. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Metaxylol.

Methyl-α-cumidat, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2.CH_3)_2$, krystallisirt aus Holzgeist in langen, asbestartigen Nadeln oder grossen dünnen Tafeln, welche bei 76° schmelzen.

β-Cumidinsäure (1:4:2:5) krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen Prismen, welche beim Erhitzen in kleinen Blättchen sublimiren und bei der Destillation mit Kalk in Kohlendioxid und Paraxylol zerfallen.

Methyl-β-cumidat ist in Methylalkohol schwerer löslich als die α-Verbindung und krystallisirt in langen, diamantglänzenden, flachen Nadeln, welche bei 114° schmelzen [2]).

Isocumidinsäure (1:3:5:6) erhielt Jacobsen durch Oxydation eines Gemisches von β- und γ-Isodurylsäure. Sie schmilzt bei 278° bis 280° und sublimirt bei wenig höherer Temperatur in kleinen, durchsichtigen Krystallen. Beim Erhitzen mit Kalk liefert sie Metaxylol [3]).

Benzoltetracarbonsäuren, $C_6H_2(CO_2H)_4$.

(623) Pyromellithsäure (1:2:4:5) wurde von Erdmann durch Destillation von Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$, sowie durch Erhitzen derer Salze mit Schwefelsäure erhalten [4]), und dann von Baeyer ausführlicher untersucht [5]). Wie Jacobsen zeigte, entsteht sie auch durch Oxydation von Durylsäure oder Cumidinsäure mit Kaliumpermanganat [6]).

Am besten erhält man sie, indem man ein Gemenge von zwei Theilen Natriummellithat und drei Theilen Schwefelsäure langsam destillirt. Sie krystallisirt in triklinen Tafeln mit zwei Molecülen Wasser, das bei 110° entweicht, ist ziemlich in Wasser und leicht in Weingeist löslich.

Von ihren Salzen sind nur normale bekannt, weshalb Erdmann sie als einbasische Säure von der Formel C_5HO_4 (C = 6; O = 8) an-

[1]) Zeitschr. Chem. 1871, 33. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2506. [3]) Ibid. **15**, 1853. [4]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 281. [5]) Ibid. Suppl. **7**, 35, 166, 325. [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2516.

sah, aber hinzufügt, sie könne auch eine zweibasische Säure von der Formel $C_{10}H_3O_8$ sein, welche Gerhardt dann verdoppelte, aus Gründen, die bei Mellithsäure angegeben werden.

Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz erhält man die Ester.

Methylpyromellithat, $C_6H_2(CO_2.CH_3)_4$, krystallisirt in grossen Blättern, welche in kochendem Alkohol schwer löslich sind und bei 138⁰ schmelzen.

Aethylpyromellithat, $C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_4$, bildet kurze, flache, bei 53⁰ schmelzende Nadeln und ist, wie auch der Methylester, ohne Zersetzung flüchtig (Baeyer).

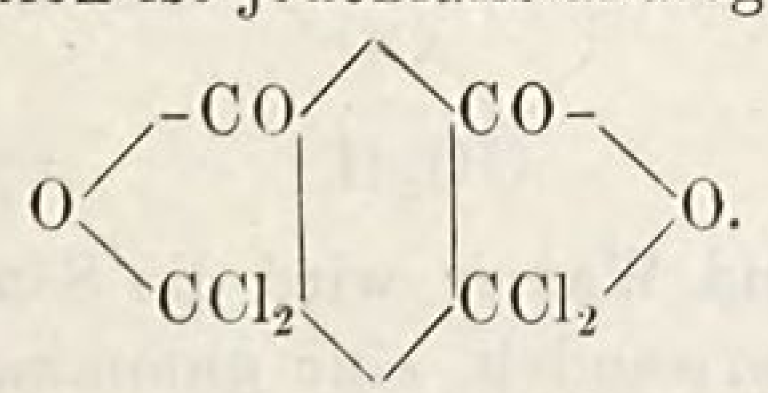
Dinitropyromellithsäure, $C_6(NO_2)_2CO_2H$, entsteht durch Oxydation von Dinitrodurylsäure mit Kaliumpermanganat und krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, die stark sauer schmecken [1]).

Aethyldinitropyromellithat, $C_6(NO_2)_2(CO_2.C_2H_5)_4$, erhält man durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz; es krystallisirt aus Weingeist in schönen, bei 130⁰ schmelzenden Nadeln.

Aethyldiamidopyromellithat, $C_6(NH_2)_2(CO_2.C_2H_5)_4$, bildet sich, wenn man die essigsaure Lösung der vorhergehenden Verbindung mit Zinkstaub behandelt und krystallisirt aus Aether in tief feuerrothen, glänzenden Prismen, welche bei 134⁰ schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

Pyromellithanhydrid, $C_{10}H_2O_6$, sublimirt beim Erhitzen der Säure in langen, bei 286⁰ schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Wasser, unter Rückbildung der Säure, lösen.

Pyromellithylchlorid, $C_{10}H_2O_4Cl_4$, bildet sich beim längeren Erhitzen der Säure mit Phosphorchlorid und ist eine krystallinische Masse, welche beim Kochen mit Wasser wieder allmälig in Pyromellithsäure übergeht. Seine Constitution ist jedenfalls analog der des Phtalylchlorids:



Hydropyromellithsäure, $C_6H_6(CO_2H)_4$. Wenn man Pyromellithsäure anhaltend mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, so entstehen zwei isomere Verbindungen, von denen eine beim Verdunsten der ätherischen Lösung als amorphe Masse zurückbleibt, während die Isohydropyromellithsäure in Nadeln mit zwei Molecülen Wasser krystallisirt, welche bei 120⁰ wasserfrei werden und sich oberhalb 200⁰ unter Bildung von Tetrahydrophtalsäure zersetzen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert sie Pyromellithsäure, Trimellithsäure und Isophtalsäure.

[1]) Nef, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2802; Ann. Chem. Pharm. 237, 19.

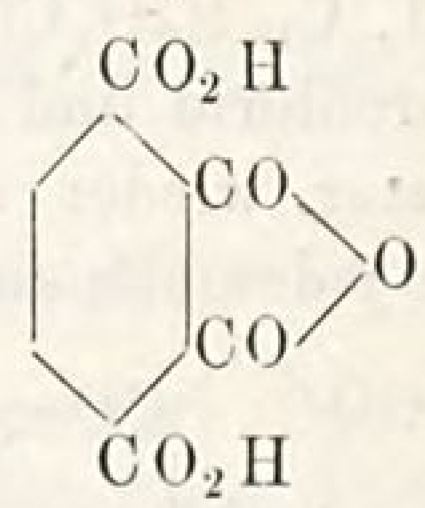
(624) Mellophansäure (1:2:4:6) bildet sich, neben der isomeren Prehnitsäure und Trimesinsäure, beim Erhitzen von Hydromellithsäure, $C_6H_6(CO_2H)_6$, mit Schwefelsäure:

$$1)\ C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\,SO_4H_2 = C_6H_2(CO_2H)_4 + 2\,CO_2 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O.$$

$$2)\ C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\,SO_4H_2 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 3\,CO_2 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O.$$

Mellophansäure entsteht auch, wenn man Isodurylsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt [1]). Sie ist leicht in Wasser löslich und bildet undeutliche, zu Krusten vereinigte Krystalle oder kurze Prismen, welche beim Erhitzen in das Anhydrid übergehen, das bei 238° schmilzt und zu Eisblumen ähnlichen Krystallen erstarrt, welche bald durch Sprünge undeutlich werden und dann schon bei 164° schmelzen. Setzt man Calciumacetat zu einer nicht zu verdünnten Lösung der Säure und erhitzt, so entsteht ein flockiger Niederschlag, welcher sich beim Erkalten wieder vollständig löst (Jacobsen). Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser entsteht eine nicht näher untersuchte Hydromellophansäure, die beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Hemimellithsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, übergeht (§. 544).

Prehnitsäure (1:2:3:4) ist ebenfalls leicht in Wasser löslich und krystallisirt mit zwei Molecülen Wasser in Prismen, welche dem Mineral Prehnit ähnlich sind, bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und beim stärkeren Erhitzen in das Anhydrid $C_{10}H_4O_7$ übergehen, welches bei 239° schmilzt und beim stärkeren Erhitzen als farbloses Oel überdestillirt, das zu salmiakähnlichen Krystallen erstarrt. Dasselbe hat wohl folgende Constitution (Jacobsen):



Von Natriumamalgam und Wasser wird die Säure in Hydroprehnitsäure, $C_6H_5(CO_2H)_4$, verwandelt, eine gummiartige Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure etwas Prehnitsäure, neben Isophtalsäure, liefert.

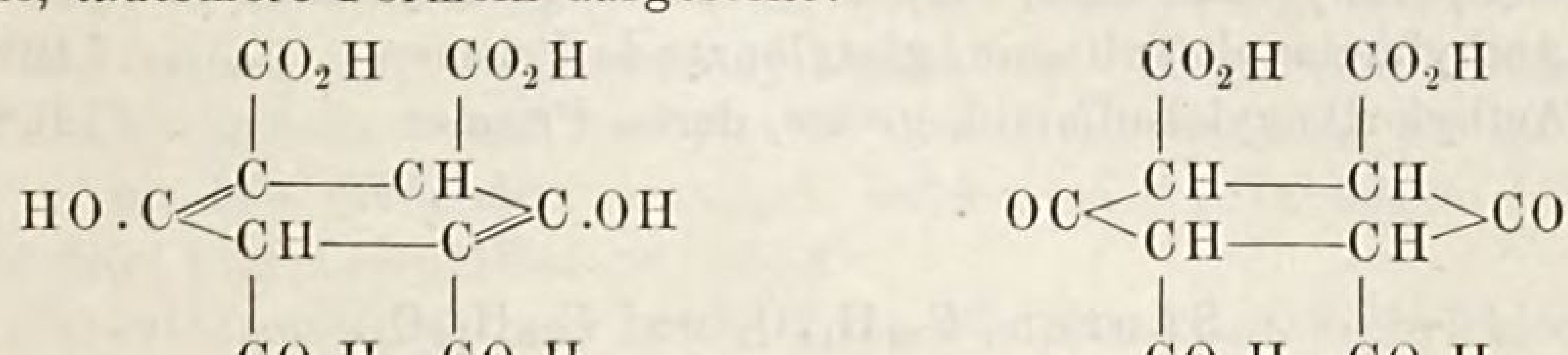
Prehnomalsäure, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_4$, bildet sich neben Prehnitsäure u. s. w., namentlich, wenn man die Hydromellithsäure nicht zu lange mit Schwefelsäure erhitzt. Sie krystallisirt in Nadeln und liefert beim Erhitzen ein bei 210° schmelzendes Anhydrid. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Brom und Wasser geht die Prehnomalsäure in Prehnitsäure über [2]).

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2516. [2]) Baeyer, ibid. 4, 73; Ann. Chem. Pharm. 166, 325.

Dioxybenzoltetracarbonsäuren, $C_6(OH)_2(CO_2H)_4$.

(625) Dioxypyromellithsäure erhält man durch Verseifen ihres Aethylesters. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben Prismen oder scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in breiten, flachen Nadeln aus, welche Wasser enthalten. Mit Eisenchlorid giebt sie eine rein blaue Färbung.

Aethyldioxypyromellithat, $C_6(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_4$. Durch Einwirkung von reiner Salpetersäure auf Aethyldiamidopyromellithat entsteht Chinontetracarbonsäureester, $C_6O_2(CO_2.C_2H_5)_4$, welcher aus Weingeist in goldgelben Nadeln krystallisirt, die bei 148° bis 149° schmelzen und leicht sublimiren. Von Zinkstaub und Eisessig wird er zu dem Ester der Dioxypyromellithsäure reducirt, welcher in hellgelben, bläulich schimmernden Nadeln krystallisirt, die bei 126° bis 128° schmelzen und sich leicht in Weingeist, Aether u. s. w. mit rein blauer Fluorescenz lösen. Durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf seine heisse alkoholische Lösung geht er in Aethyldioxydihydropyromellithat oder Aethyldiketohexamethylentetracarbonat, $C_6H_2(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_4$, über, welches in prächtigen farblosen Nadeln krystallisirt, die Wasser enthalten, das bei 110° entweicht, wobei die Verbindung hart und körnig wird, und bei 142° bis 144° schmilzt. Es hat die grösste Aehnlichkeit mit Aethylsuccinosuccinat (§. 465), wird von Brom wieder in die vorhergehende Verbindung verwandelt u. s. w.[1]). Die Constitution der ihm entsprechenden Säure wird daher durch folgende, tautomere Formeln dargestellt:



Dimethyläthylbenzole, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\CH_3\end{cases}$.

(626) Aethylparaxylol (1:2:4) erhielt Jacobsen durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Bromparaxylol und Aethylbromid als eine bei 185° siedende Flüssigkeit[2]).

[1]) Nef, Ann. Chem. Pharm. **237**, 19. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2515.

s-Aethylmetaxylol (1:3:5) entsteht beim Erhitzen von Methyläthylketon mit Schwefelsäure [1]), sowie durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von s-Brommetaxylol und Aethyljodid [2]). Es ist eine bei 180° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation in Mesitylensäure und Uvitinsäure übergeht.

s-Tribromäthylmetaxylol, $C_6(Br_3)(CH_3)_2C_2H_5$, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, langen, bei 218° schmelzenden Nadeln.

s-Trinitroäthylmetaxylol, $C_6(NO_2)_3(CH_3)_2C_2H_5$, ist in heissem Weingeist schwer löslich und krystallisirt daraus in harten Nadeln, die bei 238° schmelzen (Jacobsen).

a-Aethylmetaxylol (1:4:3) ist aus a-Brommetaxylol und Aethylbromid erhalten worden [3]) und entsteht auch, neben Dixylyläthan, $[(CH_3)_2C_6H_3]_2CH.CH_3$, bei der Einwirkung von Aethidenchlorid auf ein Gemisch von Metaxylol und Aluminiumchlorid [4]). Es ist eine bei 186° siedende Flüssigkeit.

a-Tribromäthylmetaxylol, $C_6Br_3(CH_3)_2C_2H_5$, krystallisirt in Nädelchen und schmilzt bei 90° bis 91° (Anschütz u. Romig).

a-Aethylorthoxylol (1:4:2) findet sich unter den Producten der Einwirkung von Zinkchlorid oder Jod auf Campher; es siedet bei 189° und geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Paraxylylsäure über [5]).

Charakteristisch für die Aethylxylole sind die Sulfamide, $C_6H_2(SO_2.NH_2)(CH_3)_2C_2H_5$, wenn man sie aus starkem Alkohol krystallisirt (Jacobsen):

	Schmelzpunkt
Aethylparaxylolsulfamid, derbe, durchsichtige Krystalle . .	117°
a-Aethylmetaxylolsulfamid, glasglänzende Prismen . . .	148°
a-Aethylorthoxylolsulfamid, grosse, derbe Prismen . . .	126°

Säuren, $C_{10}H_{12}O_3$ und $C_{10}H_{10}O_3$.

(627) Methyläthylsalicylsäure, $C_2H_5.C_6H_2(OH)(CH_3)CO_2H$, erhielt Jacobsen durch Schmelzen der Sulfonsäure des s-Aethylmetaxylols mit Kali. Sie krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen Nadeln, schmilzt bei 147° bis 149° und giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung [6]).

Paraxylylglyoxylsäure, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CO_2H$ (1:4:2). Wenn man auf ein Gemisch von Paraxylol und Acetylchlorid mit

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1432. [2]) Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 192, 217. [3]) Fittig und Ernst, ibid. 139, 192. [4]) Anschütz und Romig, ibid. 235, 322. [5]) Armstrong und Miller, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2255. [6]) Ann. Chem. Pharm. 195, 284.

Aluminiumchlorid einwirkt, so entsteht Paraxylylmethylketon, $(CH_3)_2C_6H_3 . CO . CH_3$, eine bewegliche, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 224° bis 225° siedet und von Kaliumpermanganat zu Paraxylylglyoxylsäure oxydirt wird. Säuren scheiden sie aus ihren Salzen als dickes Oel ab, das über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, zwischen 70° bis 80° schmelzenden Masse erstarrt, die an der Luft wieder Wasser aufnimmt und zerfliesst, indem sich die Verbindung $(CH_3)_2C_6H_3 . C(OH)_2CO_2H$ bildet. Von Salpetersäure wird sie zu Isoxylylsäure oxydirt, und bei der Destillation zerfällt sie in deren Aldehyd und Kohlendioxid [1]).

Metaxylylglyoxylsäure (1:3:4). Das aus Metaxylol erhaltene Metaxylmethylketon ist eine pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 227° bis 228° siedet und von Kaliumpermanganat zu Metaxylylglyoxylsäure oxydirt wird, eine ölige Flüssigkeit, die über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt und dann bei 85° schmilzt. Von Salpetersäure wird sie zu Xylylsäure oxydirt und bei der Destillation liefert sie deren Aldehyd [2]).

Orthoxylylglyoxylsäure (1:2:4). Das entsprechende Keton ist eine bei 234° siedende Flüssigkeit, welche von Kaliumpermanganat sofort zu Paraxylylsäure oxydirt wird [3]). Eine kalte alkalische Lösung von Kaliumpermanganat verwandelt sie in Orthoxylylglyoxylsäure, welche bei 92° schmilzt [4]).

Diäthylbenzole, $C_6H_4(C_2H_5)_2$.

(628) Paradiäthylbenzol ist durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Parabromäthylbenzol und Aethylbromid [5]), sowie auf Paradibrombenzol und Aethyljodid [6]) erhalten worden. Es ist eine bei 178° bis 179° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation Aethylbenzoësäure und Terephtalsäure liefert.

Diäthylbenzole hat man auch durch Einleiten von Aethylchlorid [7]) oder Aethylen [8]) in ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid erhalten; auch im Steinöl von Baku ist ein solches enthalten (Markownikow).

Erhitzt man Aethylbenzol mit Aluminiumchlorid, so erhält man Benzol, Paradiäthylbenzol und wenig Metadiäthylbenzol, indem das bei 176° bis 188° siedende Product bei der Oxydation, neben Terephtalsäure, auch etwas Isophtalsäure liefert [9]).

[1]) Claus und Wollner, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1856. [2]) Claus und Strommenger, ibid. **19**, 230. [3]) Claus und Claussen, ibid. **19**, 232. [4]) Bucka und Irish, ibid. **20**, 1766. [5]) Fittig und König, Ann. Chem. Pharm. **144**, 285. [6]) Aschenbach, ibid. **216**, 212. [7]) Allen und Underwood, Bull. soc. chim. **40**, 100. [8]) Balsohn, ibid. **31**, 540. [9]) Anschütz, Ann. Chem. Pharm. **135**, 189.

Diäthylchlorbenzole bilden sich beim Einleiten von Aethylen in die gechlorten Benzole in Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]).

Phenylendiessigsäuren, $C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$.

(629) Orthophenylendiessigsäure. Wenn man Orthoxylylenbromid mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumcyanid zusammenschüttelt, so entsteht, unter starker Temperaturerhöhung, Orthoxylylencyanid, $C_6H_4(CH_2.CN)_2$, welches schöne, bei 59° bis 60° schmelzende Krystalle bildet und sich beim Erhitzen mit Alkalien verschmiert, aber beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Orthophenylendiessigsäure übergeht, welche aus heissem Wasser in feinen, bei 150° schmelzenden Nadeln krystallisirt [2]).

Metaphenylendiessigsäure. Durch Erhitzen von Metaxylylenbromid mit einer wässerigen Lösung von Kaliumcyanid erhält man Metaxylylencyanid, einen krystallinischen Körper, welcher bei 28° bis 29° schmilzt und beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in die Säure übergeht. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 170° schmelzen und ohne Zersetzung destillirt werden können [3]).

Paraphenylendiessigsäure oder Paraxylendicarbonsäure. Das Nitril derselben oder Paraxylylencyanid ist aus dem entsprechenden Chlorid und Bromid erhalten worden; es krystallisirt aus Weingeist in Nadeln und aus Aether in langen, dreiseitigen, bei 98° schmelzenden Prismen. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder weingeistigem Kali verwandelt es sich in die Säure, welche aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln krystallisirt, bei 244° schmilzt und ohne Zersetzung flüchtig ist [4]).

Methylpropylbenzole, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{smallmatrix}$.

(630) Gerhardt und Cahours fanden 1841 im Römisch-Kümmelöl (*Cuminum Cyminum*) das Cymol (*cymène*), $C_{10}H_{14}$, neben Cuminol, $C_{10}H_{12}O$, dem Aldehyd der Cuminsäure [5]), und erklärten es für identisch mit Camphen, welches Dumas durch Destillation von Campher, $C_{16}H_{10}O$, mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten hatte, und das dann von Delalande weiter untersucht wurde [6]).

1) Istrati, Ann. chim. phys. [6] 6, 413 und 482. 2) Baeyer u. Pape Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 447. 3) Kipping, Journ. chem. soc. 1888, 1, 41. 4) Biedermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 702; Klippert, ibid. 9, 1766; Kipping, loc. cit. 5) Ann. Chem. Pharm. 38, 70 und 101. 6) Ibid. 38, 342 und 345.

Cymol wurde dann auch in anderen ätherischen Oelen aufgefunden; aber man kam zur Annahme, dass der in der Natur vorkommende Kohlenwasserstoff mit dem aus Campher dargestellten isomer sei.

Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Propylbromid und Bromtoluol erhielten Fittig, Schäffer und König das Propyltoluol, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_3$, welches in seinen Eigenschaften mit Cymol übereinstimmte und, wie dieses, bei der Oxydation Paratoluylsäure und Terephtalsäure lieferte; dennoch glaubten sie sich nicht berechtigt, die Frage, ob der synthetische Kohlenwasserstoff mit Cymol aus Kümmelöl identisch sei, zu bejahen.

Wie erwähnt, kommt Cymol mit Cuminol zusammen vor; die aus letzterem erhaltene Cuminsäure wird bei der Destillation mit Kalk in Kohlendioxid und Cumol, C_9H_{10}, gespalten, welches, wie obige Chemiker fanden, verschieden von Propylbenzol ist und höchst wahrscheinlich Isopropyl enthält, weshalb auch Cymol wahrscheinlich Isopropyltoluol sei [1]). Versuche, das letztere durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isopropyljodid und Bromtoluol darzustellen, führten nicht zum Ziel, da das Jodid nicht angegriffen wurde [2]).

Wie aber Buliginsky und Erlenmeyer [3]), sowie Dittmar und Kekulé [4]) fanden, erhält man bei der Oxydation des Cymols, neben den oben erwähnten Säuren, auch Essigsäure, welche unter diesen Umständen nur aus normalem Propyl entstehen kann. Beilstein und Kupfer [5]), sowie Fittica [6]) zeigten dann, dass natürliches Cymol und Camphercymol identisch sind. Letzterer stellte hierauf Parapropyltoluol aus reinem Parabromtoluol dar, und fand, dass auch dieses identisch mit obigen Kohlenwasserstoffen ist.

Dagegen beobachteten Nencki und Ziegler, dass Cymol, innerlich genommen, in den Harn als Cuminsäure übergeht [7]), welche sicher Isopropyl enthält, während, wie Kraut beobachtete, der aus Cuminaldehyd erhaltene Cuminalkohol beim Erhitzen mit Zinkstaub zu Cymol reducirt wird [8]), was Jacobsen ebenfalls bestätigte, welcher zugleich Paraisopropyltoluol synthetisch darstellte und fand, dass dasselbe verschieden von Cymol ist. Um den Uebergang von Cuminalkohol in Cymol zu erklären, muss man „eine Isomeration der Propylgruppe annehmen" [9]).

Dieses ist nun der Fall, wie obige und im Folgenden gegebene Beispiele beweisen.

Wird nämlich in einem Derivat des Paraisopropylmethylbenzols, wie im Cuminalkohol oder dessen Chlorid, die eine Seitenkette zu Methyl reducirt, so geht das Isopropyl in normales Propyl über.

1) Ann. Chem. Pharm. **149**, 334. 2) Hoogewerff, ibid. **149**, 337; Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 429. 3) Ann. Chem. Pharm. **140**, 137. 4) Ibid. **162**, 337. 5) Ibid. **170**, 282 u. 290. 6) Ibid. **172**, 303. 7) Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 749. 8) Ann. Chem. Pharm. **192**, 224. 9) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 429.

Wenn dagegen im Cymol das Methyl zu Carboxyl oxydirt wird, so findet der entgegengesetzte Vorgang statt, indem sich das Propyl in Isopropyl verwandelt; so geht Cymol nicht nur im Organismus, sondern auch beim Schütteln mit Luft und Natronlauge in Cuminsäure über.

Diese und andere Beobachtungen führten Widman zu dem Satz: „Wenn in einem Benzolderivat eine Methyl- oder eine Carboxylgruppe und Parastellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist, üben jene Gruppen auf diese Einfluss aus, so dass die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt" [1]).

(631) Cymol findet sich, neben Cuminol, im Römisch-Kümmelöl und in dem der Samen des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) [2]); neben einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, und Thymol, $C_3H_7.C_6H_3(OH)CH_3$, kommt es im Thymianöl (*Thymus vulgaris*) [3]) und im Oel der Ajowansamen (*Ptychotis Ajowan*) vor [4]), welche in Indien, Persien und Aegypten schon seit sehr früher Zeit als Gewürz und in der Medicin benutzt werden. Ferner bildet es einen Bestandtheil des Pfefferkrautöls (*Satureja hortensis*) [5]), des Quendelöls (*Thymus Serpyllum*) [6]), des Eucalyptusöls (*Eucalyptus globulus*) [7]) und der Harzessenz [8]).

Cymol kommt auch in altem Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, vor und bildet sich daraus in grösserer Menge durch Behandlung mit Schwefelsäure, welche oxydirend wirkt [9]). Noch reichlicher entsteht es, neben Aether, beim Erhitzen von Terpentinöl mit Aethylsulfat [10]).

Terpentinöl verbindet sich mit Brom zu dem Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, das bei der Destillation [11]) oder besser beim Erhitzen mit Anilin sich in Bromwasserstoff und Cymol spaltet [12]).

Jod wirkt auf Terpentinöl sehr energisch ein, so dass, wenn man grössere Mengen zusetzt, sogar Entzündung eintreten kann. Trägt man es aber allmälig in kleinen Mengen ein und erhitzt dann längere Zeit am Rückflusskühler, so entsteht Cymol nach der Gleichung [13]):

$$C_{10}H_{16} + J_2 = C_{10}H_{14} + 2HJ.$$

Wie Terpentinöl verhalten sich einige seiner Isomeren, indem sie ebenfalls leicht durch Abgabe von zwei Wasserstoffatomen in Cymol übergehen.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 251, 2769, 2781. 2) Ann. Chem. Pharm. **108**, 386. 3) Lallemand, ibid. **102**, 119. 4) Haines, Quart. Journ. chem. soc. **8**, 289; Journ. prakt. Chem. **68**, 430; H. Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 130; Landolph, ibid. **6**, 936. 5) Jahns, ibid. **15**, 816. 6) Febve, Compt. rend. **92**, 1290. 7) Faust u. Homeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1429. 8) Ibid. **19**, 1969. 9) Riban, Bull. soc. chim. **19**, 242; **20**, 101; **21**, 4; Wright, Journ. chem. soc. 1873, 700; Chem. News **29**, 41; Richter und Orlowsky, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1257; Tilden, Journ. chem. soc. 1878, **1**, 80. 10) Bruère, Compt. rend. **90**, 1428. 11) Barbier, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 215. 12) Oppenheim, ibid. **5**, 94 u. 628. 13) Kekulé, ibid. **6**, 437.

Campher, $C_{10}H_{16}O$, geht ebenfalls leicht durch Abspaltung von Wasser in Cymol über, was man durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid, Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentasulfid bewirken kann.

Um Cymol darzustellen, destillirt man Campher mit Phosphorpentasulfid [1]):

$$5\,C_{10}H_{16}O + P_2S_5 = 5\,C_{10}H_{14} + 5\,H_2S + P_2O_5.$$

Das Product reinigt man durch Waschen mit Kalilauge und Rectification.

Eine bessere Ausbeute erhält man, indem man gleiche Molecüle Campher und Phosphorpentoxid mischt, dann gelinde erwärmt, bis die Reaction eintritt, worauf man die Flamme entfernt und nach dem Erkalten das Cymol von der Metaphosphorsäure abgiesst, worauf man es nochmals mit etwas Phosphoranhydrid erhitzt und dann zwei- bis dreimal über Natrium rectificirt [2]).

Will man es aus Terpentinöl gewinnen, so setzt man demselben vier Procent Phosphortrichlorid zu und leitet bei 25° unter Vermeidung von Temperaturerhöhung für jedes Molecül des Kohlenwasserstoffs ein Molecül Chlor ein, worauf man mit Wasser wäscht und das getrocknete Product über Natrium destillirt [3]).

Cymol ist eine stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 175° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 0·791 hat. Es giebt ein eigenthümliches Absorptionsspectrum, vermittelst dem man seine Gegenwart in ätherischen Oelen nachweisen kann [4]).

Mit Aluminiumbromid bildet es die Verbindung $3\,C_{10}H_{14} + Al_2Br_6$, eine rothbraune, durchsichtige Flüssigkeit, die sehr energisch mit Brom reagirt, wobei Pentabromtoluol und Isopropylbromid entstehen, welche sich daher auch bilden, wenn man Brom tropfenweise zu mit wenig Aluminium versetztem Cymol fügt, indem sich dabei obige Verbindung fortwährend wieder bildet und zersetzt [5]).

Mit Aluminiumchlorid bildet es eine ähnliche Verbindung (Gustavson); erhitzt man es mit dem Chlorid, so zersetzt es sich unter Bildung von Toluol und hochsiedenden Condensationsproducten [6]).

(632) Additionsproducte des Cymols. Terpentinöl und seine Isomeren, welche durch Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in Cymol übergehen, müssen als Dihydrocymole aufgefasst werden. Dieselben werden erst später beschrieben:

Hexhydrocymol, $C_{10}H_{20}$, findet sich in der Harzessenz und siedet bei 171° bis 173° (Renard).

Halogensubstitutionsproducte des Cymols. Wenn man Chlor in siedendes Cymol leitet, so entstehen, neben Cymylchlorid,

1) Pott, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 121. 2) Fittica, Ann. Chem. Pharm. 172, 307. 3) Naudin, Bull. soc. chim. 37, 111. 4) Hartley, Journ. chem. soc. 1880, 1, 676. 5) Gustavson, Bull. soc. Imp. Nat. de Moskou 1886, Nr. 2. 6) Anschütz, Ann. Chem. Pharm. 235, 191.

$C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$, zwei isomere Verbindungen, von denen eine beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unangegriffen bleibt, und die andere, $C_3H_6Cl.C_6H_4.CH_3$, in Allyltoluol, $C_3H_5.C_6H_4.CH_3$, übergeht [1]).

Orthochlorcymol, $C_3H_7.C_6H_3Cl.CH_3$ ($CH_3:Cl:C_3H_7 = 1:2:4$), wurde zuerst von Kekulé und Fleischer durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol, $C_3H_7.C_6H_3(OH)CH_3$, erhalten [2]), und Gerichten stellte es durch Einwirkung von Chlor auf Cymol in Gegenwart von Jod dar [3]). Es ist eine fast geruchlose, wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 208^0 bis 211^0 siedet und bei der Oxydation zu Metachlorparatoluylsäure oxydirt wird.

Metachlorcymol (1:3:4) bildet sich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Thymol und ist eine bei 213^0 bis 214^0 siedende Flüssigkeit, welche von Salpetersäure zu einem Gemisch von Chlorcuminsäure, Orthochlorparatoluylsäure und Chlorterephtalsäure oxydirt wird [4]).

Orthobromcymol, $C_3H_7.C_6H_3Br.CH_3$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Cymol in Gegenwart von Jod und ist eine dem Cymol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 228^0 bis 229^0 siedet und bei der Oxydation α-Bromparatolylsäure liefert [5]).

Metabromcymol bildet sich, neben Thymylphosphat, wenn man Thymol mit Phosphorpentabromid erwärmt (Fileti und Crosa):

$$4\,C_{10}H_{13}.OH + PBr_5 = C_{10}H_{13}Br + PO(OC_{10}H_{13})_3 + 4\,HBr.$$

Seine Sulfonsäure entsteht durch Einwirkung von Brom auf Cymolorthosulfonsäure. Erhitzt man sie mit Wasserdampf in Gegenwart von Schwefelsäure, so erhält man Metabromcymol als eine bei 232^0 bis 233^0 (Fileti und Crosa) siedende Flüssigkeit [6]).

Cymolorthosulfonsäure, $C_3H_7.C_6H_3(SO_3H)CH_3$. Schon Cahours und Gerhardt, sowie Delalande erhielten durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Cymol eine Sulfonsäure, welche dann von Sieveking [7]), Beilstein und Kupffer [8]) und von Jacobsen [9]) näher untersucht wurde. Weitere Untersuchungen ergaben dann, dass dabei auch eine isomere Säure in kleiner Menge entsteht [10]).

Cymolorthosulfonsäure bildet das Hauptproduct und krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in Tafeln mit zwei Molecülen Wasser. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in Carvacrol über.

Cymolmetasulfonsäure lässt sich von der Orthosäure leicht mittelst der Baryumsalze trennen, indem das der letzteren in Blättchen krystallisirt, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind und bitter herbe

[1]) Errera, Gaz. chim. ital. **14**, 283. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1090. [3]) Ibid. **10**, 1249. [4]) Carstanjen, Journ. prakt. Chem. [2] **3**, 63; Gerichten, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 364; Fileti und Crosa, ibid. **20**, Ref. 139. [5]) Landolph, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 267; s. auch Fittica, Ann. Chem. Pharm. **172**, 310. [6]) Kelbe und Koschnitzky, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1730. [7]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 257. [8]) Ibid. **170**, 287. [9]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1058. [10]) Claus und Cratz, ibid. **13**, 901; Spica, ibid. **14**, 653; Claus, ibid. **14**, 2139.

schmecken, während das der Metasäure äusserst löslich ist und beim Verdampfen als leimartige, intensiv süss schmeckende Masse zurückbleibt. Die aus dem sehr ähnlichen Bleisalz erhaltene Metasäure scheidet sich aus ihrer zur Syrupsdicke eingedampften Lösung in Krystallkörnern aus.

Nitrocymol, $C_3H_7 . C_6H_3(NO_2)CH_3$, erhielt Barlow durch Einwirkung von stark abgekühlter, rauchender Salpetersäure auf Cymol [1]). Nach Landolph [2]) und Fittica [3]) wendet man besser Salpetersäure vom specif. Gewichte 1·4 an, welche auf 50^0 erwärmt ist. Es ist eine gelbliche, schwach riechende Flüssigkeit, welche mit Wasserdampf flüchtig ist und bei der Oxydation in β-Nitroparatoluylsäure übergeht.

Nach Widman und Bladin besteht das Product überwiegend aus Paratolylmethylketon (§. 549) [4]). Um seine Bildung zu erklären, muss man annehmen, dass auch in diesem Falle das normale Propyl in Isopropyl übergeht.

Neben dieser Verbindung bildet sich eine andere in Nadeln oder Blättchen krystallisirende, bei 125^0 schmelzende, mit Wasserdampf nicht flüchtige Verbindung, welche für ein isomeres Nitrocymol gehalten wurde, bis Gerichten nachwies, dass dem nicht so ist; erhitzt man sie nämlich mit Schwefelsäure oder Kalilauge, so geht sie in Paratoluylsäure über [5]). Nach Holleman ist der Körper die Isonitrosoverbindung eines Diketons und hat folgende Constitution:

$$CH_3 . C_6H_4 . CO . C(NOH)C(NOH)CO . C_6H_4 . CH_3$$ [6]).

Metaamidocymol oder Thymylamin, $C_3H_7 . C_6H_3(NH_2)CH_3$, erhielt Widman, indem er Nitrocuminaldehyd, $C_3H_7 . C_6H_3(NO_2)CHO$, durch Phosphorchlorid in Nitrocumidenchlorid überführte und dieses mit Zink und Salzsäure reducirte [7]):

$$C_9H_{10}{<}{CHCl_2 \atop NO_2} + 10H = C_9H_{10}{<}{CH_3 \atop NH_2} + 2H_2O + 2HCl.$$

Dasselbe entsteht auch, neben Dithymylamin, wenn man Thymol oder Metacymophenol mit Zinkbromidammoniak und Ammoniumbromid auf 350^0 bis 360^0 erhitzt [8]). Es ist eine ölige, unangenehm riechende, bei 230^0 siedende Flüssigkeit, deren Salze Fichtenholz gelb färben.

Dithymylamin, $(C_3H_7 . C_6H_3 . CH_3)_2NH$, ist eine ölige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 340^0 bis 345^0 siedet.

Orthoamidocymol oder Carvacrylamin erhielt Lloyd aus Orthocymophenol oder Carvacrol als ölige, nicht angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 241^0 bis 242^0 siedet. Wahrscheinlich identisch damit ist das Cymidin, welches Barlow durch Reduction von Nitrocymol erhielt, und als gelbliches, bei 250^0 siedendes Oel beschreibt, dessen Hydrochlorat Fichtenholz gelb färbt.

1) Ann. Chem. Pharm. 95, 245. 2) Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 937. 3) Ann. Chem. Pharm. 172, 314. 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 584. 5) Ibid. 11, 1092. 6) Ibid. 20, Ref. 373. 7) Ibid. 15, 166. 8) Rachel Lloyd, ibid. 20, 1254.

Dicarvacrylamin ist ein ungemein wohlriechendes, bei 344° bis 348° siedendes Oel (Lloyd).

Azocymol, $(C_3H_7.C_6H_3.CH_3)_2N_2$, erhielt Schumow, indem er Cymol mit der dreifachen Menge Eisessigs verdünnte, das durch Eis und Kochsalz abgekühlte Gemisch vorsichtig mit concentrirter Salpetersäure versetzte und das Product in Wasser goss, um das gebildete Nitrocymol abzuscheiden, welches nicht näher beschrieben ist. Durch Reduction mit Natriumamalgam führte er es in Azocymol über, welches aus Benzol in rubinrothen, rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei 86° schmelzen [1]).

(633) Metacymophenol oder Thymol, $C_3H_7.C_6H_3(OH)CH_3$. Neumann, Hofapotheker in Berlin, beobachtete 1719, dass sich aus Thymianöl Krystalle absetzen, welche er für Campher hielt, worauf Brown erklärte, dass dieselben schon lange in England unter dem Namen *Sal volatile thymi* bekannt und von Campher verschieden seien. Diese Verbindung wurde von Lallemand ausführlicher untersucht und Thymol genannt [2]). Dasselbe findet sich, wie schon erwähnt, im Ajowanöl und wurde von Haines [3]) und Stenhouse [4]) untersucht. In Indien ist dasselbe schon lange bekannt, bei der Bereitung des Oels scheidet es sich aus dem destillirten Wasser in Krystallen ab und wird im Bazar unter dem Namen Ajwain-ka-phyl oder Ajowanblumen verkauft [5]). Es kommt auch im Monardaöl (*Monarda punctata*) vor, aus dem Arppe es abschied, worauf Stenhouse und Gerhardt [6]) es als Thymol erkannten.

Man stellt dasselbe aus Thymianöl oder Ajowanöl dar, aus welchen man es durch fractionirte Destillation erhalten kann. Gewöhnlich aber entzieht man es durch Schütteln mit Natronlauge, und scheidet es aus der Lösung durch Salzsäure ab. Um es zu reinigen, krystallisirt man es aus Weingeist oder besser aus Eisessig um.

Es bildet grosse, monokline oder trikline Krystalle, welche wie Thymian riechen, scharf brennend schmecken und bei 50° schmelzen [7]). Nach Lallemand siedet es bei 230° und nach Stenhouse bei 222°. Destillirt man es mit Phosphorpentasulfid, so bildet sich Cymol (Fittica) und erhitzt man es mit Phosphorpentoxid, so wird es in Metakresol und Propylen gespalten [8]).

Mit Schwefelsäure und salpetriger Säure giebt es einen violettrothen Farbstoff, $C_{30}H_{36}N_2O_4$ (Liebermann, siehe §. 107).

Wegen seiner stark antiseptischen Eigenschaften wird es in der Medicin benutzt, da es kräftiger als Phenol wirkt und weniger ätzend und giftig als dieses ist.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 3, 218. [2]) Compt. rend. **37**, 498; **38**, 1022; **43**, 357; Ann. Chem. Pharm. **101**, 122; **102**, 119. [3]) Quart. Journ. chem. soc. **8**, 289. [4]) Ann. Chem. Pharm. **93**, 269; **98**, 307. [5]) Haines; Stenhouse; Pharmacographia, 2. Edit., 303. [6]) Trait. chim. org. **3**, 610. [7]) Menschutkin, Beilstein's organ. Chem. 1048. [8]) Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. Chem. 1869, 621.

Als Phenol bildet es Salze, Aether und Ester:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Thymylmethyläther [1]), $C_{10}H_{13}OCH_3$	—	216·7⁰
Thymyläthyläther [2]), $C_{10}H_{13}OC_2H_5$	—	222⁰
Thymyläthylenäther [3]), $(C_{10}H_{13}O)_2C_2H_4$. . .	99⁰	—
Thymylphosphat [4]), $(C_{10}H_{13})_3PO_4$	59⁰	—
Thymylsilicat [5]), $(C_{10}H_{13})_4SiO_4$	48⁰	450⁰
Thymyläthylcarbonat [6]), $C_{10}H_{13}(C_2H_5)CO_3$. .	—	259—262⁰
Dithymylcarbonat, $(C_{10}H_{13})_2CO_3$	48⁰	—
Thymylacetat [7]), $C_{10}H_{13}OC_2H_3O$	—	244·7⁰
Thymylbenzoat [8]), $C_{10}H_{13}OC_7H_5O$	32⁰	—

Thiothymol, $C_3H_7.C_6H_3(SH)CH_3$, bildet sich, neben Cymol, bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Thymol und ist eine eigenthümlich scharf riechende Flüssigkeit, welche bei 230⁰ bis 231⁰ siedet. Mit Quecksilberoxid bildet es leicht das Mercaptid, $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$, welches aus Weingeist in grünlichen, rhomboëdrischen Formen krystallisirt [9]).

(634) Orthocymophenol (1:2:4). Wie Schweizer fand, enthält Kümmelöl, neben Carven, $C_{10}H_{16}$, eine sauerstoffhaltige Verbindung, welche bei der Destillation des Oels mit Kalium, Aetzkali, Jod oder glasiger Phosphorsäure in Carvacrol übergeht, eine dicke, ölige Flüssigkeit, die anhaltend stark beissend schmeckt, eigenthümlich unangenehm riecht und deren Dampf auf die Lunge stark reizend wirkt [10]).

Durch Destillation von Campher mit Jod erhielt Claus, neben anderen Producten, eine ölige Flüssigkeit, welche kreosotähnlich riecht und schmeckt, weshalb er sie Camphokreosot nannte [11]). Schweizer wiederholte diesen Versuch und kam zur Ueberzeugung, dass Carvacrol mit Camphokreosot identisch sei [12]).

Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Kümmelöls wurde zuerst von Völckel isolirt, der es Carvol nannte und ihm die Formel $C_{30}H_{21}O_3$ gab, während er für das daraus erhaltene Carvacrol die Formel $C_{30}H_{20}O_2$ aufstellte [13]) (C = 6; O = 8). Nachdem dann Varrentrapp gezeigt hatte, dass Carvol die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_2$ hat, sprach Gerhardt die Vermuthung aus, das Carvacrol sei damit isomer [14]).

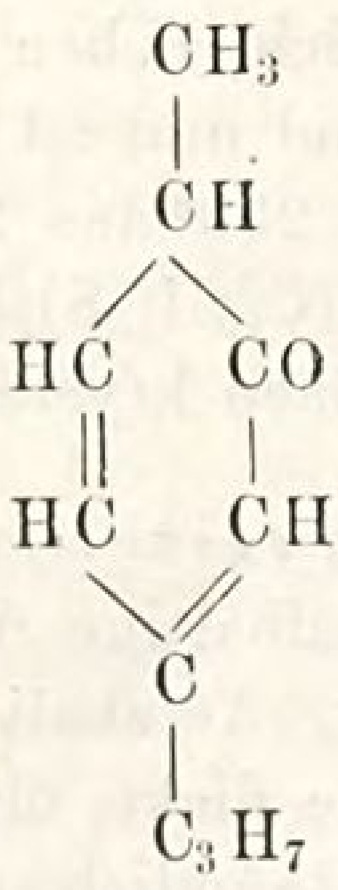
Durch Schmelzen von Cymolsulfonsäure mit Kali erhielten Pott [15]) und Hugo Müller [16]) das Oxycymol oder Cymophenol, welches, wie Kekulé und Fleischer fanden, ebenfalls mit Carvacrol und Camphokreosot identisch ist [17]).

[1]) Paternò, Bull. soc. chim. **25**, 32. [2]) Jungfleisch, Zeitschr. Chem. 1865, 532. [3]) Paternò. [4]) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. Chem. 1869, 44. [5]) Hertkorn, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1693. [6]) Richter, Journ. prakt. Chem. [2] **27**, 503. [7]) Paternò. [8]) Stohmann, Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 7. [9]) Fittica, Ann. Chem. Pharm. **172**, 325. [10]) Journ. prakt. Chem. **24**, 271. [11]) Ibid. **25**, 266. [12]) Ibid. **26**, 118. [13]) Ann. Chem. Pharm. **85**, 246. [14]) Trait. chim. organ. **3**, 615. [15]) Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 121. [16]) Ibid. **2**, 130. [17]) Ibid. **6**, 1087.

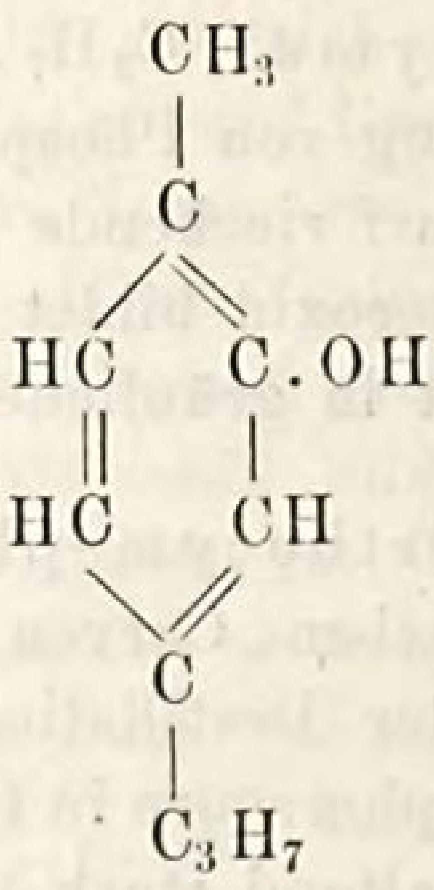
Dasselbe kommt auch in kleiner Menge im Quendelöl (*Thymus Serpyllum*) neben Thymol und Cymol vor. Reichlicher findet es sich, bis zu 30 Proc., im Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis et montana*) und bis zu 50 bis 80 Proc. im Spanisch-Hopfenöl oder Cretisch-Dostenöl (*Origanum hirsutum et creticum*), aus welchen man es leicht abscheiden kann [1]). Auch beim Schmelzen von Natriumcymolsulfonat mit drei Theilen Kali erhält man eine gute Ausbeute [2]).

Höchst interessant ist seine Bildung aus dem isomeren Carvol, welches später beschrieben wird. Die Constitution dieser Verbindungen ergiebt sich aus folgenden Formeln:

Carvol



Carvacrol



Letzteres verhält sich demnach zum ersteren, wie Phloroglucin zu Triketohexhydrobenzol, welches letztere aber im freien Zustande nicht bekannt ist (§. 465). Erwärmt man nun Carvol mit Metaphosphorsäure oder krystallisirter Phosphorsäure, so geht es in Carvacrol über, wobei so viel Wärme frei wird, dass eine Explosion stattfinden kann, weshalb man besser rohes Kümmelöl anwendet und das Carvacrol vom Carven durch Kalilauge trennt (Kekulé und Fleischer).

Lustig fand die Einwirkung weniger heftig; nach ihm erhitzt man am besten ein Gemisch von 50 g Carvol und 50 g Kümmelöl mit 12 g glasiger Phosphorsäure drei bis vier Stunden am Rückflusskühler zum Sieden, giesst dann die dicke Flüssigkeit ab und isolirt das Carvacrol durch fractionirte Destillation [3]).

Es ist eine dickliche Flüssigkeit, welche nach Müller aromatisch, an Juchtenleder erinnernd, nach Jacobsen schwach eigenthümlich, beim Erhitzen stechend riecht, bei 237° siedet und beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die gegen 1° schmelzen. Seine weingeistige Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt (Jahns). Bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid liefert es Cymol, und erhitzt man es mit Phosphorpentoxid, so wird es in Propylen und ein Kresol (Kekulé und Fleischer) gespalten, das jedenfalls die Orthoverbindung ist, während es beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in Cymophenylphosphat, $(C_{10}H_{13})_3PO_4$,

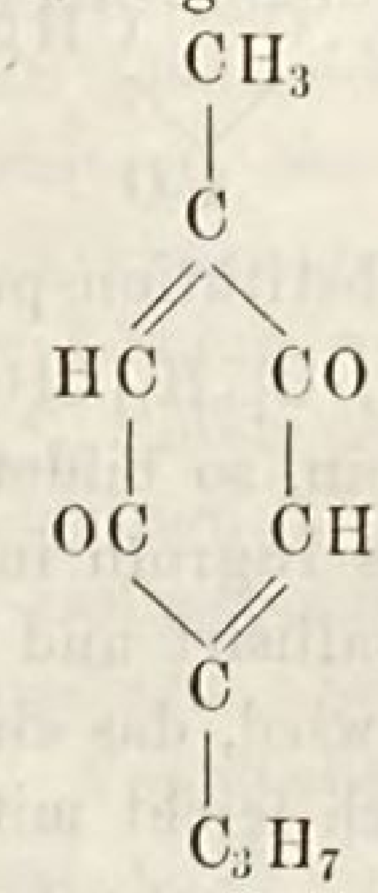
1) Jahns, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 816; Haller, Compt. rend. 94, 132.
2) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1060. 3) Ibid. 19, 11.

übergeht, welches aus Benzol in Prismen oder Tafeln krystallisirt und bei 75° schmilzt (Kreysler).

	Siedepunkt
Cymophenylmethyläther [1]), $C_{10}H_{13}OCH_3$	216·8°
Cymophenyläthyläther [2]), $C_{10}H_{13}OC_2H_5$	235°
Cymophenylacetat, $C_{10}H_{13}OC_2H_3O$	245·8°

Thiocymol oder Thiocarvacrol, $C_3H_7.C_6H_3(SH)CH_3$, wird ähnlich wie Thiothymol erhalten, und bildet sich auch, neben Cymol, durch Destillation von Carvol oder Campher mit Phosphorpentasulfid oder Einwirkung von frei werdendem Wasserstoff auf Cymolsulfonchlorid [3]). Es ist eine eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 235° bis 236° siedet und ein Mercaptid, $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$, bildet, das aus Weingeist in schönen, sternförmig vereinigten Nadeln krystallisirt [4]).

(635) Thymochinon, $C_3H_7.C_6H_2O_2.CH_3$, wurde zuerst von Lallemand durch Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Thymol erhalten und Thymoïl genannt [5]). Man erhält es ebenso aus Carvacrol [6]), was leicht verständlich ist, da es folgende Constitution hat:



Es ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt in glänzenden, gelben Tafeln, welche durchdringend aromatisch riechen, schmilzt bei 45·5°, siedet bei 232° [7]) und ist leicht mit Wasserdampf flüchtig.

Lässt man seine ätherische Lösung am Lichte stehen, so geht es in Polythymochinon über, das in langen, hellgelben, geruchlosen, bei 200° bis 201° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die bei höherer Temperatur sublimiren, aber nicht mit Wasserdampf flüchtig sind. Von schwefliger Säure wird es nicht reducirt; aber beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, oder beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure, sowie durch Destillation über Zinkstaub, geht es in Hydrothymochinon über [8]).

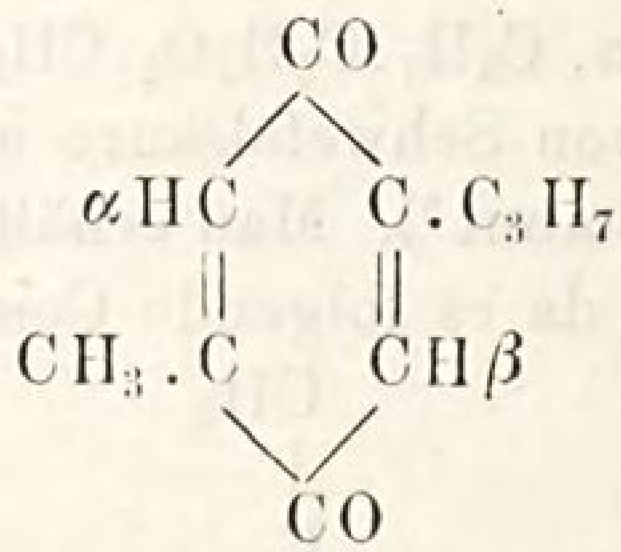
[1]) Pisati und Paternò, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 71. [2]) Lustig, loc. cit. [3]) Flesch, ibid. 6, 478; Rodenberg, ibid. 6, 669; Fleischer u. Kekulé, loc. cit. [4]) Fittica, Ann. Chem. Pharm. 172, 325. [5]) Ibid. 102, 119. [6]) Kekulé und Fleischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1087. [7]) Carstanjen, Journ. prakt. Chem. [2] 3, 54. [8]) Liebermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2177; Liebermann und Ilinski, ibid. 18, 3193.

Thymohydrochinon, $C_3H_7.C_6H_2(OH)_2CH_3$, welches von Lallemand Thymoïlol genannt wurde, entsteht durch Reduction des Chinons mit schwefliger Säure. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden, vierseitigen Prismen, welche bei 139·5° schmelzen.

Dimethylhydrochinon, $C_3H_7.CH_2(OCH_3)_2CH_3$, bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Oels der Arnicawurzel (§. 468). Es siedet gegen 235° und wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Methyljodid und Hydrothymochinon gespalten [1]).

Thymochinhydron, $C_3H_7.C_6H_2(OH)_2CH_3 + C_3H_7.C_6H_2O_2.CH_3$, entsteht durch Vereinigung des Chinons und Hydrochinons und krystallisirt in schwarzen, glänzenden Nadeln.

Thymochinon enthält zwei ungleichwerthige Wasserstoffatome α und β:



Demnach existiren folgende Substitutionsproducte:

α-Chlorthymochinon, $C_{10}H_{11}ClO_2$. Trägt man Thymochinon in bei 0° gesättigte Salzsäure ein, so bildet sich α-Chlorthymohydrochinon, $C_{10}H_{13}ClO_2$, das aus Ligroïn in langen, seideglänzenden, bei 70° schmelzenden Nadeln krystallisirt und bei der Destillation mit Eisenchlorid zu dem Chinon oxydirt wird, das eine gelbe Flüssigkeit ist, welche nicht unzersetzt siedet, aber sich leicht mit Wasserdampf verflüchtigt.

β-Chlorthymochinon entsteht durch die Einwirkung von Chlor auf die entsprechende Bromverbindung und ist ebenfalls eine ölige Flüssigkeit, wie auch das daraus erhaltene Hydrochinon.

β-Bromthymochinon, $C_{10}H_{11}BrO_2$. Trägt man Thymochinon in concentrirte Bromwasserstoffsäure ein, so entsteht nicht die α-Verbindung, sondern β-Bromthymohydrochinon, welches in farblosen, bei 53° schmelzenden Nadeln krystallisirt, während das daraus erhaltene Chinon prachtvoll gelbe, glänzende Blätter bildet und bei 45° schmilzt.

α-Chlor-β-Bromthymochinon, $C_{10}H_{10}ClBrO_2$, bildet sich beim vorsichtigen Bromiren des α-Chlorchinons und krystallisirt aus heissem Weingeist in gelben Blättchen, die bei 87° schmelzen. Von schwefliger Säure wird es nicht verändert; aber freies Hydroxylamin reducirt es zu dem Hydrochinon, welches auch durch Einwirkung von Salzsäure auf das β-Bromchinon und die von Bromwasserstoff auf das α-Chlorchinon entsteht und in bei 63° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

β-Chlor-α-Bromthymochinon ist aus dem β-Chlorchinon er-

[1]) Sigel, Ann. Chem. Pharm. **170**, 363.

halten worden und bildet röthlichgelbe, bei 78° schmelzende Blättchen, während sein Hydrochinon in Nadeln krystallisirt und schon bei 56° schmilzt[1]).

(636) Oxythymochinon, $C_{10}H_{11}(OH)O_2$. Wenn man Thymochinon mit Dimethylamin in weingeistiger Lösung zusammenbringt, so findet folgende Reaction statt:

$$2\,C_{10}H_{12}O_2 + NH(CH_3)_2 = C_{10}H_{12}(OH)_2 + C_{10}H_{11}O_2N(CH_3)_2.$$

Aus der dunkelviolett gefärbten Flüssigkeit fällt Wasser Dimethylamidothymochinon in schwarz violetten Oeltropfen aus, welche beim Erhitzen mit Salzsäure in Oxythymochinon übergehen, das aus heissem Wasser in gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirt und bei 166° bis 167° schmilzt[2]).

Diamidothymochinon, $C_{10}H_{10}(NH_2)_2O_2$. Kocht man das Oxychinon mit Anilin und Weingeist, so entsteht Oxythymochinonanilid, $C_{10}H_{10}(OH)O_2NH(C_6H_5)$, welches in dunkelvioletten, metallglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 134° bis 135° schmelzen. Durch Erhitzen mit concentrirtem, alkoholischem Ammoniak gehen sie in Diamidothymochinon über, das in metallisch glänzenden, schwarzblauen Nadeln krystallisirt und beim starken Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimirt[3]).

Thymochinoxim oder Nitrosothymol, $C_3H_7.C_6H_2O(NOH)CH_3$, entsteht, wenn man zu einer Lösung von Thymol und Kaliumnitrit in Kalilauge Schwefelsäure setzt[4]). Man erhält es auch durch Vereinigung von Hydroxylamin mit Thymochinon[5]). Es ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystallisirt aus Chloroform in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 160° schmelzen. Seine Alkalisalze krystallisiren in langen, dunkelgelben Nadeln. Von Kaliumferricyanid wird es in alkalischer Lösung zu Nitrothymol, $C_3H_7.C_6H_4(NO_2)CH_3$, oxydirt, welches auch beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Thymolsulfonsäure mit Salpetersäure entsteht[6]) und in dünnen, gelben, bläulich fluorescirenden Nadeln krystallisirt, die bei 140° schmelzen.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird Nitrosothymol zu Amidothymol, $C_3H_7.C_6H_3(NH_2)CH_3$, reducirt, das im freien Zustande sehr unbeständig ist und von Brom[7]), Eisenchlorid[8]) oder Chromsäure[9]) in Thymochinon verwandelt wird, während Chlorkalk es in salzsaurer Lösung in Thymochinonchlorimid, $C_3H_7.C_6H_2O(NOCl)CH_3$, überführt, das eine gelbliche, durchdringend riechende Flüssigkeit ist, welche sich beim Erhitzen zersetzt, aber mit Wasserdampf flüchtig ist (Andresen).

Polythymochinoxim, $[C_3H_7.C_6H_2O(NOH)CH_3]x$, entsteht durch

1) Schniter, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 1316. 2) Schulz, ibid. **16**, 898. 3) Anschütz u. Leather, Ann. Chem. Pharm. **237**, 114. 4) R. Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1500. 5) Goldschmidt und Schmid, ibid. **17**, 2060. 6) Liebermann, ibid. **10**, 612. 7) Andresen, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 172. 8) Armstrong, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 297. 9) Liebermann und Ilinski, ibid. **18**, 3193.

Vereinigung von Polythymochinon mit Hydroxylamin und bildet ein krystallinisches Pulver, das beim schnellen Erhitzen verpufft und von Zinn und Salzsäure zu Amidothymol reducirt wird.

Polythymochindioxim, $[C_3H_7 . C_6H_2(NOH)_2CH_3]x$, bildet sich beim Erhitzen des Polychinons mit Hydroxylamin als schwer lösliches, weisses Pulver, welches durch Reduction in salzsaures Diamidocymol, $C_3H_7 . C_6H_2(NH_2)_2CH_3(ClH)_2$, übergeht, das in Nadeln krystallisirt, die sich leicht unter Bildung von Salmiak zersetzen und von Eisenchlorid zu Thymochinon oxydirt werden (Liebermann und Ilinski).

Nitrosocarvacrol ist aus Carvacrol erhalten worden und krystallisirt in gelblichen, bei 153° schmelzenden Prismen. Durch Oxydation geht es in Nitrocarvacrol über, welches gelbliche, bei 77° bis 78° schmelzende Nadeln bildet, und durch Reduction das ebenfalls im freien Zustande sehr leicht veränderliche Amidocarvacrol liefert [1]).

(637) Orthopropylmethylbenzol oder Orthocymol, $C_3H_7.C_6H_4.CH_3$, erhält man durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Orthobromtoluol und Propyljodid. Es ist eine aromatisch riechende, bei 181° bis 182° siedende Flüssigkeit [2]), welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte sich wie Orthomethyläthylbenzol verhält, indem, neben Phtalsäure, auch eine grössere Menge von Terephtalsäure entsteht (§. 548).

Metapropylmethylbenzol oder Metacymol wurde ebenso aus Metabromtoluol erhalten; es siedet bei 176° bis 177·5° [3]). Wie die Orthoverbindung bildet es mit Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren.

Paraisocymol, $(CH_3)_2CH . C_6H_4 . CH_3$, erhielt Jacobsen durch Erwärmen von Parabromcumol und Methyljodid mit Natrium in Gegenwart von Aether und einigen Tropfen Essigäthers, ohne welchen die Reaction nur träge voranging.

Es ist eine dem Cymol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei — 20° nicht erstarrt, bei 171° bis 172° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 0·8702 hat. Erhitzt man es mit Schwefelsäure auf 90° bis 100°, so entstehen zwei Sulfonsäuren, von welchen die in überwiegender Menge gebildete ein Baryumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$, liefert, das in haarfeinen Nadeln krystallisirt und in Wasser mehr als doppelt so löslich ist als Baryumcymolsulfonat. Das Baryumsalz der zweiten Säure bildet eine leicht lösliche, undurchsichtige, kaum krystallinische Masse [4]).

Metaisocymol, $(CH_3)_2CH . C_6H_4 . CH_3$, findet sich in der Harzessenz [5]), sowie unter den Producten, welche durch Einwirkung von Zinkchlorid [6]) oder Phosphorpentoxid [7]) auf Campher entstehen, und bildet

[1]) Paternò u. Canzoneri, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 383. [2]) Claus und Hansen, ibid. **13**, 867. [3]) Claus u. Stüsser, ibid. **13**, 899. [4]) Ibid. **12**, 429. [5]) Kelbe, Ann. Chem. Pharm. **210**, 1; Renard, Ann. chim. phys. [6] **1**, 249. [6]) Armstrong und Miller, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2255. [7]) Spica, Gaz. chim. ital. **12**, 487, 543.

sich beim Erhitzen von Toluol und Isopropyljodid mit Aluminiumchlorid (Kelbe). Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 174° bis 176° siedet und dem Cymol ähnlich riecht. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Metatoluylsäure, und von Chromsäure oder Kaliumpermanganat zu Isophtalsäure oxydirt. Chlor und Brom greifen es lebhaft an; doch findet, auch in der Kälte, nur Substitution in den Seitenketten statt.

α-Brommetaisocymol, $(CH_3)_2CH.C_6H_3Br.CH_3$ (1 : 4 : 3), bildet sich, wenn man eine Lösung von Bromwasserstoff in eine Lösung von α-Metaisocymolsulfonsäure einträgt. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche an Rosen erinnernd riecht und bei 225° siedet (Kelbe und Czarnowski). Von Salpetersäure wird sie zu α-Brommetatoluylsäure oxydirt.

β-Brommetaisocymol (1 : 6 : 3). Bei der Darstellung der vorhergehenden Verbindung entsteht zugleich eine Bromsulfonsäure, die beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure die β-Verbindung liefert, welche schwach aromatisch riecht, bei 224° siedet und von Salpetersäure nur schwierig zu β-Brommetatoluylsäure oxydirt wird.

Bei weiterer Oxydation liefern beide Brommetaisocymole die bei 283° schmelzende Bromisophtalsäure [1]).

Dibrommetaisocymol, $(CH_3)_2CH.C_6H_2Br_2.CH_3$ (1 : 4 : 6 : 3), bildet sich beim Erhitzen der Sulfonsäurelösung mit Brom und ist eine schwach riechende, bei 272° bis 273° siedende Flüssigkeit.

Metaisocymolsulfonsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(SO_3H)CH_3$, entsteht beim Auflösen des Kohlenwasserstoffs in heisser Schwefelsäure in zwei Modificationen, die sich mittelst der Baryumsalze trennen lassen; das der α-Säure, welche in grösster Menge entsteht, krystallisirt mit einem Molecül Wasser in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, welche in Wasser schwer löslich sind, während das leicht lösliche Salz der β-Säure acht Moleciile Wasser enthält [2]).

Metaisocymophenol oder Cymenol, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(OH)CH_3$, hat man aus der α-Sulfonsäure erhalten; es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 231° siedet und an Thymol und zugleich Holzrauch erinnernd riecht; sein Dampf reizt stark zum Husten, und die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es α-Oxyisophtalsäure (§. 452) und Paraisopropylphenolcarbonsäure (§. 642), wodurch seine Constitution festgestellt ist.

Cymenylmethyläther, $C_3H_7(CH_3)C_6H_3.OCH_3$, ist eine ölige, aromatisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, welche bei 217° siedet [3]).

[1]) Kelbe, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 39. [2]) Kelbe u. Czarnowski, Ann. Chem. Pharm. **235**, 272. [3]) Jesurun, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1413.

Cymenylbenzoat, $C_3H_7(CH_3)C_6H_3.O.CO.C_6H_5$, krystallisirt aus Ligroïn in prachtvollen, bei 73⁰ schmelzenden, monoklinen Prismen (Kelbe).

Nitrometaisocymol, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(NO_2)CH_3$, ist eine ölige, gewürzhaft riechende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation eine bei 214⁰ schmelzende Nitrotoluylsäure giebt.

Amidometaisocymol oder Metaisocymidin, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(NH_2)CH_3$, ist eine stark lichtbrechende, dem Anilin ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 232⁰ bis 233⁰ siedet [1]).

Cymylverbindungen.

(638) Cymylalkohol oder Cuminalkohol, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.OH$, erhielt Kraut durch Einwirkung von weingeistigem Kali auf Cuminaldehyd. Er ist eine ölige, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche brennend schmeckt und bei 246·6⁰ siedet und bei 15⁰ das specif. Gewicht 0·9775 hat. Beim anhaltenden Kochen mit Zinkstaub wird er zu Cymol reducirt (§. 629) [2]).

Cymylchlorid, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2Cl$, bildet sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Alkohol und ist eine bei 230⁰ siedende Flüssigkeit [3]), welche durch Zink und Salzsäure zu Cymol reducirt wird. Durch Einwirkung von Chlor auf kochendes Cymol erhält man ein Cymylchlorid, das wohl normales Propyl enthält. Nach Errera bilden sich dabei noch zwei isomere Chloride (§. 631); kocht man das Gemisch, das bei 225⁰ bis 229⁰ siedet, mit Wasser und Bleinitrat, so entsteht Cuminaldehyd, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CHO$ [4]).

Cymyläthyläther, $C_3H_7.C_6H_4.CH_2OC_2H_5$, erhielt Errera, neben Allyltoluol, beim Kochen der Chloride mit alkoholischem Kali als eine bei 227⁰ siedende Flüssigkeit.

Dicymyläther oder Cuminäther, $(C_3H_7.C_6H_4.CH_2)_2O$, bildet sich, wenn man zu dem Alkohol einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure setzt, auf 200⁰ erwärmt und dann destillirt. Er entsteht auch durch von Natriumcymylat auf Cymylchlorid und ist eine süsslich riechende Flüssigkeit, welche gegen 350⁰ siedet und bei der Destillation zum Theil in Cymol und Cuminaldehyd zerfällt, in welche man ihn durch wiederholte Destillation fast vollständig zerlegen kann [5]).

Cymylacetat, $C_3H_7.C_6H_4.CH_2OC_2H_3O$, wurde von Czumpelik durch Erhitzen des aus Cymol erhaltenen unreinen Chlorids mit Kalium-

[1]) Kelbe und Warth, Ann. Chem. Pharm. **221**, 157. [2]) Ibid. **92**, 66; **192**, 224. [3]) Rossi, ibid. Suppl. **1**, 139; Paternò und Spica, Gaz. chim. ital. **9**, 397. [4]) Ibid. **14**, 277. [5]) Fileti, ibid. **14**, 469.

acetat dargestellt. Es ist eine gegen 236° siedende Flüssigkeit, welche dem Rosenholzöl ähnlich riecht [1]).

Cymylamin, $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH_2$, bildet sich, neben der secundären und tertiären Base, beim Erhitzen des Chlorids mit Ammoniak (Rossi). Czumpelik erhielt es durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Thiocuminamid, $C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$ (§. 640) [2]), und Raab, indem er das durch Erhitzen von Cymylchlorid mit Silbercyanat erhaltene Cymylcarbimid mit Aetzkali destillirte [3]).

Am besten aber gewinnt man es durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure auf das unten erwähnte Cuminaldoxim [4]). Es ist eine ammoniakalisch riechende, bei 226° bis 227° siedende Flüssigkeit.

Cymylsenföl, $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NCS$, riecht schwach, aber deutlich senfartig und zersetzt sich bei der Destillation (Raab).

Propylbenzoësäuren.

(639) Cuminol oder Cuminaldehyd, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CHO$, findet sich, wie schon erwähnt, im ätherischen Oele des römischen Kümmels und der Samen des Wasserschierlings, neben Cymol, aus denen er wohl durch Oxydation entstanden ist (Widman). Man gewinnt ihn aus Römisch-Kümmelöl, in dem man den über 190° siedenden Theil mit einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit schüttelt, nach 24 Stunden die ausgeschiedene, körnig krystallinische Verbindung mit Aether wäscht und durch Destillation mit Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt [5]).

Cuminol ist eine ölige Flüssigkeit, die den Geruch des Römisch-Kümmelöls hat, bei 236·5° siedet [6]) und sich an der Luft leicht oxydirt. Mit fuchsinschwefliger Säure giebt er eine violettrothe Färbung [7]). Seine Derivate gleichen denen des Benzaldehyds.

Cuminaldoxim, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH(NOH)$, bildet bei 52° schmelzende Krystalle [8]).

Metanitrocuminol, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(NO_2)CHO$, entsteht durch Einwirkung abgekühlter Salpeterschwefelsäure auf den Aldehyd und krystallisirt in schwefelgelben, schiefen, bei 54° schmelzenden Prismen [9]).

Orthonitrocuminol ist durch Oxydation von Orthonitrocumenylsäure, $(CH_3)_2C_6H_3(NO_2)CH{=}CH.CO_2H$, mit Kaliumpermanganat erhalten worden. Er ist eine ölige Flüssigkeit, welche durch Erwärmen mit Aceton

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 480. 2) Ibid. 2, 185. 3) Ibid. 8, 1148; 10, 52. 4) Goldschmidt u. Gessner, ibid. 20, 2413. 5) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 92, 66. 6) H. Kopp, ibid. 94, 317; Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 150. 7) Schmidt, ibid. 14, 1850. 8) Westenberger, ibid. 16, 2994. 9) Lippmann und Strecker, ibid. 12, 76.

und Natronlauge einen blauen Farbstoff liefert, der ohne Zweifel Diisopropylindigo ist (§. 286) [1]).

Paraisopropylbenzoësäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO_2H$. In einem alten, sauer gewordenen Römisch-Kümmelöl fand Chevallier eine der Bernsteinsäure ähnliche Säure, welche jedenfalls Cuminsäure war [2]), die Gerhardt und Cahours erhielten, indem sie Cuminol auf geschmolzenes Aetzkali tropfen liessen. Dieselbe bildet sich nach ihnen auch bei der Oxydation des Cuminols an der Luft, besonders in Gegenwart eines Alkalis, sowie durch Einwirkung von Kaliumchromat und Schwefelsäure und anderer Oxydationsmittel [3]).

Um sie darzustellen, tropft man Römisch-Kümmelöl zu der gleichen Menge geschmolzenem Kali, das in einer eisernen Retorte enthalten ist, und lässt, wenn die Wasserstoffentwickelung aufhört, erkalten, setzt Wasser zu und destillirt das unangegriffene Oel ab. Aus dem Rückstande scheidet man die Cuminsäure mit Salzsäure ab und reinigt sie, indem man sie in das Calcium- oder Magnesiumsalz überführt [4]).

Man erhält sie auch leicht, wenn man sechs Theile Cuminol mit 30 Theilen Natronlauge vom specif. Gewichte 1·25 zusammenschüttelt und eine Lösung von zehn Theilen Kaliumpermanganat in 250 Theilen Wasser unter Umschütteln zusetzt. Nach einigen Stunden fügt man etwas Weingeist zu, um noch vorhandene Permangansäure zu reduciren, worauf man vom Manganoxid abfiltrirt und die Cuminsäure mit Salzsäure fällt [5]).

Synthetisch bildet sie sich durch Einwirkung von Kohlendioxid auf ein Gemisch von Bromcumol und Natrium [6]).

Sie ist in kaltem Wasser kaum, in heissem wenig löslich und krystallisirt aus Weingeist in asymmetrischen Tafeln, welche bei 116·5⁰ schmelzen und leicht in langen Nadeln sublimiren, die sauer schmecken und eigenthümlich, schwach wanzenähnlich riechen. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig; von Chromsäure wird sie zu Terephtalsäure und von Kaliumpermanganat zu Oxyisopropylbenzoësäure, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_4.CO_2H$, oxydirt (§. 641). Bei der Destillation mit Kalk zerfällt sie in Kohlendioxid und Cumol, und innerlich genommen erscheint sie im Urin unverändert wieder, während Cymol im menschlichen Organismus in Cuminsäure [7]), in dem des Hundes aber hauptsächlich in Cuminursäure übergeht [8]). Ihre Salze sind von Gerhardt und Cahours, sowie von Beilstein und Kupffer untersucht worden.

Aethylcuminat, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$, ist eine wie Aepfel riechende, bei 240⁰ siedende Flüssigkeit.

[1]) Einhorn u. Hess, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2019. [2]) Kraut, Gmelin's org. Chem. **7**, 143. [3]) Ann. Chem. Pharm. **38**, 72. [4]) Beilstein und Kupffer, ibid. **170**, 301. [5]) Meyer u. Rosicki, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1790; Ann. Chem. Pharm. **219**, 243. [6]) R. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] **34**, 93. [7]) Nencki und Ziegler, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 750; Gerichten, ibid. **11**, 369. [8]) Jacobsen, ibid. **12**, 1512.

(640) Cumoylchlorid, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.COCl$, ist eine leicht bewegliche, bei 256° bis 258° siedende Flüssigkeit [1]), welche zur Darstellung der Cuminsäureester und anderer Derivate sehr geeignet ist.

Cuminanhydrid, $(C_3H_7.C_6H_4.CO)_2O$, ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, aus der sich beim Aufbewahren Krystalle absetzen [2]).

Cuminamid, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.NH_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Tafeln oder langen Nadeln, die in kaltem unlöslich sind [3]). Dasselbe wird synthetisch erhalten, wenn man Harnstoffchlorid, $ClCO.NH_2$, welches durch Erhitzen von Salmiak in einem Strome von Carbonylchlorid entsteht und derbe, bei 50° schmelzende Nadeln bildet, mit Cumol und Schwefelkohlenstoff zusammenbringt, Aluminiumchlorid allmälig einträgt und dann erwärmt:

$$(CH_3)_2CH.C_6H_5 + ClCO.NH_2 = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.NH_2 + HCl.$$

Es schmilzt bei 153·5° (Fileti) und geht beim Kochen mit Kalilauge in Cuminsäure über. Mittelst dieser Reaction hat man verschiedene andere aromatische Säuren synthetisch gewonnen [4]).

Thiocuminamid, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CS.NH_2$, erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, ammoniakhaltige Lösung von Cumonitril in Nadeln, die in heissem Weingeist löslich sind [5]).

Cumonitril, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CN$, entsteht beim Erhitzen des Amids (Field), sowie durch Einwirkung von Cyanbromid auf Kaliumcuminat [6]):

$$C_3H_7.C_6H_4.CO_2K + CNBr = C_3H_7.C_6H_4.CN + CO_2 + KBr.$$

Man erhält es auch durch Erhitzen von Cuminsäure mit Kaliumthiocyanat (§. 308) [7]), neben dem Amid [8]).

Es ist eine aromatisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, welche bei 243° bis 244° siedet.

Cuminursäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$, erhielt Cahours durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Silberamidacetat (§. 302) [9]), und Jacobsen fand sie im Hundeharn nach Cymolfütterung. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, farbenspielenden Blättern, welche bei 168° schmelzen und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° in Cuminsäure und Amidoessigsäure zerfallen.

Orthonitrocuminsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(NO_2)CO_2H$ (4 : 2 : 1), erhielt Widman durch Oxydation von Orthonitrocumenylacrylsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(NO_2)C_2H_2.CO_2H$, mit Chromsäure oder Kalium-

[1]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 70, 45. [2]) Gerhardt, ibid. 87, 77. [3]) Field, ibid. 65, 49; Gerhardt, ibid. 87, 167; Gerhardt und Chiozza, ibid. 87, 299. [4]) Gattermann und Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 858. [5]) Czumpelik, ibid. 2, 185. [6]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 108, 320. [7]) Letts, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 674. [8]) Fileti, ibid. 20, Ref. 138. [9]) Ann. Chem. Pharm. 109, 31.

permanganat. Sie ist in Weingeist sehr leicht, in Ligroïn schwer löslich und krystallisirt aus Essigsäure von 50 Proc. in farblosen, glänzenden, schwach schiefen Tafeln, welche bei 99° schmelzen [1]).

Metanitrocuminsäure (4 : 3 : 1) entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Cuminsäure [2]) und durch Oxydation von Nitrocuminol mit Chromsäure [3]). Sie krystallisirt aus Salpetersäure oder Alkohol in monoklinen Prismen, welche bei 158° schmelzen. Im Sonnenlichte verwandelt sie sich in einen rothen, amorphen Körper, der saure Eigenschaften besitzt [4]).

Orthamidocuminsäure, $(CH_3)_2CH . C_6H_3(NH_2)CO_2H$, erhielt Widman durch Reduction der Nitrosäure mit Ammoniak und Eisenvitriol. Sie krystallisirt in länglichen Tafeln oder quadratischen Blättern, welche bei 93° bis 94° schmelzen.

Metamidocuminsäure bildet sich bei Reduction von Metanitrocuminsäure mit Ammoniumsulfid oder Ammoniak und Eisenvitriol, und krystallisirt in bräunlichen, bei 129° schmelzenden Nadeln [5]).

(641) Orthocuminsäure oder Orthoisopropylbenzoësäure entsteht beim Schmelzen des Kalium- oder Baryumsalzes der Cumolorthosulfonsäure (§. 554) mit Natriumformiat. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, scheidet sich aus Weingeist oder Aether nur undeutlich krystallinisch ab, ist mit Wasserdampf flüchtig, lässt sich beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Von wässeriger Chromsäurelösung wird sie auch beim Erhitzen nicht angegriffen, während Chromtrioxid in essigsaurer Lösung sie zu Kohlendioxid und Wasser verbrennt, und alkalisches Kaliumpermanganat sie zu Phtalsäure oxydirt [6]).

Parapropylbenzoësäure, $C_3H_7 . C_6H_4 . CO_2H$, wurde von Paternò und Spica durch Oxydation von Propylisopropylbenzol [7]) und von Körner durch die von Paradipropylbenzol erhalten [8]). R. Meyer stellte sie durch Einwirkung von Kohlendioxid auf ein Gemisch von Natrium und Parabrompropylbenzol dar [9]). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in lebhaft glänzenden Blättchen, die aus mikroskopischen monoklinen Prismen bestehen, und aus Weingeist erhält man sie in denselben, aber compacteren Krystallen, welche bei 140° schmelzen und leicht in langen, breiten Nadeln sublimiren. Von Kaliumpermanganat wird sie zu Terephtalsäure oxydirt (R. Meyer).

Orthonitroparapropylbenzoësäure, $C_3H_7 . C_6H_3(NO_2)COOH$, entsteht durch Oxydation von Orthonitroparapropylzimmtsäure, C_3H_7

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 269. 2) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 69, 243. 3) Lippmann und Strecker, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 76. 4) Paternò u. Fileti, ibid. 9, 81. 5) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 109, 10; Paternò und Fileti, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 81; Lippmann und Lange, ibid. 13, 1660. 6) Claus und Schulte, ibid. 19, 3012. 7) Ibid. 10, 1746. 8) Ibid. 11, 1863. 9) Journ. prakt. Chem. [2] 34, 101.

$.C_6H_3(NO_2)C_2H_2.CO_2H$, mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat und krystallisirt aus Weingeist in rhombischen, bei 156° bis 157·5° schmelzenden Tafeln [1]).

Orthopropylbenzoësäure bildet sich beim Erhitzen von Phtalpropionsäure mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 200°:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}CH.CH_2.CO_2H + 4HJ =$$

$$C_6H_4{<}{}^{CH_2.CH_2.CH_3}_{CO.OH} + CO_2 + 2J_2.$$

Sie krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Blättchen, welche bei 58° schmelzen [2]).

Propyloxybenzoësäuren.

(642) Orthooxycuminsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(OH)CO_2H$ (4:2:1). Durch Schmelzen der sich in grösserer Menge bildenden Paraisocymolsulfonsäure mit Kali erhielt Jacobsen die Oxycuminsäure, welche bei 88° schmolz [3]), während beim mässigen Erhitzen von Carvacrol sich die bei 93° schmelzende Isoxycuminsäure bildete [4]), die der vorhergehenden äusserst ähnlich erschien. Beide sind offenbar identisch, da bei der Oxydation des Carvacrol das normale Propyl in Isopropyl übergeht. Dieselbe Säure erhält man daher auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthoamidocuminsäure [5]) und durch Addition von Wasserstoff zu Propenylsalicylsäure, $C_3H_5.C_6H_3(OH)CO_2H$ [6]). Sie scheidet sich aus heissem Wasser in flachen Nadeln oder Blättchen aus, welche bei 96° schmelzen, sich mit Wasserdampf leicht verflüchtigen, mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung geben und beim Erhitzen mit Salzsäure in Metacumophenol und Kohlendioxid zerfallen.

Metaoxycuminsäure (4:3:1) erhielt Barth, welcher sie Thymoxycuminsäure nannte, durch Schmelzen von Thymol mit Kali [7]). Sie bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaamidocuminsäure [8]), sowie, wenn man die Kaliumsalze der Thymylschwefelsäure oder Thymylphosphorsäure mit alkalischem Kaliumpermanganat oxydirt (Heymann und Königs).

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, dünnen Nadeln, welche bei 143° schmelzen. Eisenchlorid erzeugt in der verdünnten, wässerigen Lösung ein Opalisiren, in der concentrirten aber eine Fällung. Beim längeren Schmelzen mit Kali geht sie in Oxyterephtalsäure über, während concentrirte Salzsäure selbst bei 200° nicht einwirkt.

1) Widman, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 276. 2) Gabriel u. Michael, ibid. **11**, 104. 3) Ibid. **12**, 429. 4) Ibid. **11**, 1058. 5) Widman, ibid. **19**, 252 u. 270. 6) Heymann u. Königs, ibid. **19**, 3304; **20**, 2390. 7) Ibid. **11**, 1569. 8) Cahours, loc. cit.; Lippmann und Lange, loc. cit.

Paraisopropylphenolcarbonsäure (5 : 2 : 1) entsteht durch Einwirkung von Kohlendioxid und Natrium auf Paracumophenol und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen oder flachen Nadeln, die bei 120·5⁰ schmelzen und in heissem Wasser viel leichter löslich sind als in kaltem. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tief blauviolett gefärbt [1]).

Orthoisopropylphenolcarbonsäure (6 : 2 : 1) ist aus Orthocumophenol erhalten worden und krystallisirt in bei 71⁰ bis 72⁰ schmelzenden Nadeln [2]).

Parapropylphenolcarbonsäure, $C_3H_7 . C_6H_3(OH)CO_2H$ (5 : 2 : 1), wurde aus Parapropylphenol dargestellt; sie schmilzt bei 98⁰ und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Orthopropylphenolcarbonsäure (3 : 2 : 1) schmilzt bei 93⁰ bis 94⁰ [3]).

Oxypropylbenzoësäuren.

(643) Oxyisopropylbenzoësäure, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_4.CO_2H$. Diese tertiäre Alkoholsäure entsteht, neben wenig Terephtalsäure, durch Oxydation einer alkalischen Cuminsäurelösung mit Kaliumpermanganat [4]), sowie, wenn man Cymol mit einer stark alkalischen Lösung dieses Salzes erhitzt [5]). Sie ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der nicht zu concentrirten Lösung in dünnen, asymmetrischen Prismen, welche bei 155⁰ bis 156⁰ schmelzen. Von Chromsäure wird sie zu Paraacetylbenzoësäure (§. 552) und Terephtalsäure oxydirt, und beim Erhitzen mit Salzsäure oder Acetanhydrid zerfällt sie in Wasser und Propenylbenzoësäure [6]).

Oxyisopropylsulfobenzoësäure, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_3(SO_3H)CO_2H$, bildet sich, wenn man Cymolsulfonsäure oder Paraisocymolsulfonsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt. Ihr Kaliumsalz, $C_{10}H_{10}S_2O_6K_2 + 5H_2O$, krystallisirt in grossen, dicken, asymmetrischen Tafeln [7]).

Oxyisopropylmetanitrobenzoësäure, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_3(NO_2)CO_2H$, erhält man durch Oxydation von Metanitrocuminsäure oder Nitrocuminol mit Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, durchsichtigen, spröden Nadeln, welche bei 190⁰ bis 191⁰ schmelzen und sich am Lichte bräunen [8]).

Oxyisopropylmetamidobenzoësäure, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_3(NH_2)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Eisenvitriol auf eine ammoniaka-

1) Paternò u. Mazzara, Gaz. chim. ital. **8**, 389. 2) Fileti, ibid. **16**, 113. 3) Spica, ibid. **8**, 406. 4) R. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1283; Ann. Chem. Pharm. **219**, 248. 5) Bladin u. Widman, Ber. deutsch. chem. Ges, **19**, 252 u. 583. 6) Meyer und Rosicki, ibid. **11**, 1791, 2172; Ann. Chem. Pharm. loc. cit. 7) Meyer, ibid. **220**, 1. 8) Widman, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2547.

lische Lösung der Nitrosäure. Sie krystallisirt aus Aether in glänzenden Prismen, welche noch nicht bei 270° schmelzen und in Wasser und Weingeist leicht löslich sind [1]).

Oxyisopropylorthonitrobenzoësäure krystallisirt aus Aether in länglichen Tafeln und schmilzt bei 168°.

Oxyisopropylorthamidobenzoësäure bildet farblose, bei 158° schmelzende Prismen, deren ätherische Lösung blau fluorescirt [2]).

Oxyisopropylsalicylsäure, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_3(OH)CO_2H$ ($CO_2H:OH = 1:2$). Während die Kaliumsalze der Thymylschwefelsäure und Thymylphosphorsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die Metaoxycuminsäure liefern, gehen die entsprechenden Carvacrolderivate in Oxyisopropylsalicylsäure über. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, flachen Nadeln, welche bei 130° bis 135° schmelzen und beim längeren Erhitzen oder beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sich in Propenylsalicylsäure, $C_3H_5.C_6H_3(OH)CO_2H$, verwandeln, welche sich mit frei werdendem Wasserstoff zu Orthooxycuminsäure verbindet [3]).

Tolylpropionsäuren, $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$.

(644) Metatolylpropionsäure entsteht durch Oxydation von Metaisobutyltoluol, $CH_3.C_6H_4.CH_2CH(CH_3)_2$, mit Salpetersäure und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, bei 125° schmelzenden Nadeln, welche leicht sublimiren [4]).

Parapropylpropionaldehyd, $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CHO$, wurde von Etard aus Cymol erhalten, das sich mit Chromylchlorid zu Cumidendichlorchromsäure, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(OCrCl_2.OH)_2$, verbindet, ein chocoladebraunes, körnig krystallinisches Pulver ist, welches von Wasser unter Bildung des Aldehyds zersetzt wird, den er für Cuminol hielt [5]). Derselbe ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 222° bis 223° siedet, pfefferminzähnlich riecht und fuchsinschweflige Säure violett färbt.

Beim längeren Kochen mit Salpetersäure wird er zu Paratoluylsäure und von Kaliumpermanganat zu Terephtalsäure oxydirt [6]).

[1]) Widman, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2569. [2]) Widman, ibid. **19**, 269. [3]) Heymann und König, ibid. **19**, 3304; **20**, 2390. [4]) Effront, ibid. **17**, 2330. [5]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 259. [6]) Richter und Schüchner, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1391.

Zweibasische Säuren, $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\C_2H_4.CO_2H\end{matrix}$, und Derivate.

(645) Methylhomophtalsäure. Wenn man Homophtalonitril (§. 553) in alkoholischer Lösung unter Abkühlung mit Methyljodid und weingeistigem Kali versetzt und dann gelinde erwärmt, so entsteht Methylhomophtalonitril:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CN\\CH_2.CN\end{matrix} + CH_3J = C_6H_4<\begin{matrix}CN\\CH(CH_3)CN\end{matrix} + HJ.$$

Dasselbe bildet grosse asymmetrische Krystalle, schmilzt bei 36° bis 37°, siedet bei 284° bis 286° und wird von Schwefelsäure in das entsprechende Imid verwandelt, welches beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Methylhomophtalsäure übergeht, die sich aus heissem Wasser als bei 146° bis 147° schmelzendes Krystallpulver ausscheidet [1]).

Hydrozimmtorthocarbonsäure entsteht durch Vereinigung von Wasserstoff mit Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)CH{=}CH.CO_2H$, und krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 165° bis 166° schmelzen [2]).

Benzhydrylessigcarbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH(OH)CH_2.CO_2H$. Das Lacton derselben entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Phtalylessigsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\\ \;>O\\ \diagdown C{=}CH{-}CO_2H\end{matrix} + 2H = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\\ \;>O\\ \diagdown CH{-}CH_2{-}CO_2H.\end{matrix}$$

Dasselbe ist leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt mit einem Molecül Wasser in glänzenden Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden und bei 150° bis 151° schmelzen. Es ist eine einbasische Säure, welche aber mit starken Alkalien Salze der zweibasischen Benzhydrylessigcarbonsäure liefert, die im freien Zustande nicht existirt. Erhitzt man dieselben auf 220° bis 240°, so gehen sie in die der Zimmtcarbonsäure über, während umgekehrt letztere Säure beim Schmelzen sich in das isomere Lacton verwandelt [3]):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.OH\\ \\ \diagdown CH{=}CH{-}CO.OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\\ \;>O\\ \diagdown CH{-}CH_2{-}CO.OH.\end{matrix}$$

Opianylessigsäure, $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO_2H\\CH(OH)CH_2.CO_2H\end{matrix}$, ist ebenfalls im freien Zustande unbekannt. Ihr Lacton, die Meconinessigsäure entsteht beim Erhitzen von Opiansäure mit Malonsäure, Eisessig und Natriumacetat:

[1]) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2499. [2]) Gabriel und Michael, ibid. 10, 2199. [3]) Ibid. 10, 1558 und 2199.

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\CHO\end{matrix}\right. + CH_2\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. =$$

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ \quad >O\\CH-CH_2-CO_2H\end{matrix}\right. + CO_2 + H_2O.$$

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln, welche bei 167° schmelzen. Kocht man sie mit Barytwasser, so entsteht Baryumopianylacetat, aus dem Säuren wieder Mekoninessigsäure abscheiden. Erhitzt man letzere mit Jodwasserstoff, so bildet sich Normekoninessigsäure:

$$(HO)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ \quad >O\\CH-CH_2.CO_2H.\end{matrix}\right.$$

Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in langen, bei 228° schmelzenden Täfelchen [1]).

Methylpropenylbenzol und Derivate.

(646) Methylpropenylbenzol, $CH_3.C_6H_4.CH{=}CH.CH_3$. Dieser Kohlenwasserstoff, welcher auch Allyltoluol genannt wird, bildet sich, wenn man das durch Chloriren von siedendem Cymol erhaltene Product mit alkoholischem Kali erhitzt (§. 631). Es ist eine bei 192° siedende Flüssigkeit, welche von Kaliumpermanganat zu Paratoluylsäure oxydirt wird, und sich dem Styrolen ähnlich verhält, indem es beim Aufbewahren oder in Berührung mit Calciumchlorid in das amorphe Metaallyltoluol verwandelt wird, das bei der Destillation wieder in Allyltoluol übergeht, während letzteres beim Erhitzen mit Bromwasserstoff sich zu Diallyltoluol, $C_{20}H_{24}$, condensirt, das eine bei 350° siedende Flüssigkeit, ist [2]).

Metamethylzimmtsäure, $CH_3.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H$, welche auch Tolylacrylsäure genannt wird, entsteht beim Erhitzen von Metatolualdehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat und krystallisirt aus siedendem Wasser in seideglänzenden Nadeln, welche bei 110° bis 111° schmelzen. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Eisenchlorid einen eigelben Niederschlag, ähnlich dem, welchen Ammoniumcinnamat liefert [3]).

Homoumbelliferon, $CH_3.C_6H_2(OH)\left\langle\begin{matrix}O-CO\\ \quad |\\CH{=}CH\end{matrix}\right.$, entsteht beim Erhitzen gleicher Molecüle Orcin und Aepfelsäure mit Schwefelsäure (§. 608), ist nicht in Wasser, leicht in Weingeist löslich und krystalli-

1) Liebermann und Kleemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2290.
2) Errera, Gaz. chim. ital. 14, 277 und 504. 3) Bornemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1474; 20, 1382.

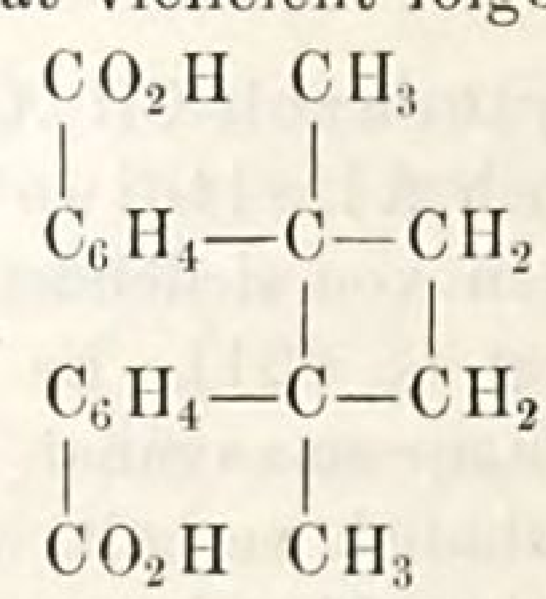
sirt aus Aceton in gelblichen, bei 248° schmelzenden Täfelchen, deren Lösung in Alkalien oder Schwefelsäure blau fluorescirt. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Orcylaldehyd (§. 423) und Essigsäure [1].

Propenylbenzoësäure, $C_3H_5 . C_6H_4 . CO_2H$, bildet sich beim Erhitzen von Oxyisopropylbenzoësäure mit verdünnter Salzsäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C(OH)C_6H_4 . CO_2H = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\geqslant\!C-C_6H_4 . CO_2H + H_2O.$$

Sie ist nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in atlasglänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 160° bis 161° schmelzen. Von Natriumamalgam und Wasser wird sie in Cuminsäure verwandelt.

Isopropenylbenzoësäure entsteht bei Anwendung von starker Salzsäure und ist in Wasser unlöslich. Sie krystallisirt aus heissem Weingeist in mikroskopischen, sternförmig vereinigten Nadeln, welche zwischen 255° bis 256° schmelzen. Von Wasser und Natriumamalgam wird sie nicht verändert; aber beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor geht sie ebenfalls in Cuminsäure über. Sie steht wohl zur Propenylbenzoësäure in ähnlicher Beziehung wie die Isatropasäure zur Atropasäure (§. 597) und hat vielleicht folgende Constitution [2]:



Propenylsalicylsäure, $C_3H_5 . C_6H_3(OH)CO_2H$, erhält man am besten durch Erwärmen von Oxyisopropylsalicylsäure (§. 642) mit verdünnter Salzsäure:

$$C_6H_3(OH)\!\begin{cases} CO_2H \\ C(OH)\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{cases} = C_6H_3(OH)\!\begin{cases} CO_2H \\ C\!\leqslant\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \end{cases} + H_2O.$$

Sie ist auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in feinen Nadeln, welche bei 145° bis 146° schmelzen. Sie sublimirt bei 150° unter geringer Zersetzung, ist mit Wasserdampf flüchtig und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Von Natriumamalgam und Wasser wird sie zu Orthooxycuminsäure reducirt [3].

Eugetinsäure, $C_3H_5 . C_6H_2(OH)(OCH_3)CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Kohlendioxid und Natrium auf Eugenol und krystalli-

[1] Pechmann u. Welsh, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1646. [2] R. Meyer und Rosicki, Ann. Chem. Pharm. 219, 270. [3] Heymann und Königs, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 3304; 20, 2390.

sirt aus Wasser in langen, dünnen Prismen, welche bei 124° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und Eugenol (§. 577) zerfallen. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tief blau gefärbt [1].

Methyleugetinsäure, $C_3H_5 . C_6H_2(OCH_3)_2CO_2H$. Der Aethylester derselben entsteht, wenn man Methylbromeugenol mit Natrium und Aethylchlorcarbonat behandelt; die daraus erhaltene Säure bildet breite, gelbe Krystalle, welche bei 180° schmelzen und in Wasser schwer löslich sind [2].

(647) Phtalylessigsäure bildet sich beim Kochen von Phtalanhydrid mit Natriumacetat und Acetanhydrid:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \\ CO\end{array}\right\rangle O + CH_3 . CO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ >O\\ C{=}CH . CO_2H\end{array}\right. + H_2O.$$

Aus Weingeist, in welchem sie schwer löslich ist, scheidet sie sich in krummen Krystallen aus, während sie aus Eisessig oder besser Nitrobenzol in breiten Nadeln krystallisirt [3], welche oberhalb 260° schmelzen, und sich unter Gasentwickelung bei 276° zersetzen [4].

Zimmtcarbonsäure, $CO_2H . C_6H_4 . CH{=}CH . CO_2H$. Die Bildung derselben aus Benzhydrylcarbonsäure ist schon erwähnt worden (§. 644); sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die bei 173° bis 175° schmelzen und in das isomere Lacton der obigen Säure übergehen.

Benzoylessigcarbonsäure bildet sich durch Einwirkung von Alkalien auf Phtalylessigsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ >O\\ C{=}CH . CO_2H\end{array}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO . OH\\ \\ CO{-}CH_2 . CO_2H.\end{array}\right.$$

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glasglänzenden Nadeln, welche bei 90° unter Gasentwickelung schmelzen und beim weiteren Erhitzen oder Kochen mit Wasser in Kohlendioxid und Acetophenoncarbonsäure zerfallen (§. 552).

Phtalimidessigsäure entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylessigsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ >O\\ C{=}CH . CO_2H\end{array}\right. + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ >NH\\ C{=}CH . CO_2H\end{array}\right. + H_2O.$$

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, welche bei 200° unter Gasentwickelung schmelzen [5].

[1]) Scheuch, Ann. Chem. Pharm. **125**, 17. [2]) Wassermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 237; Compt. rend. **88**, 1206. [3]) Gabriel u. Michael, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 391 und 1551. [4]) Roser, ibid. **17**, 2619. [5]) Gabriel u. Michael, loc. cit.; Roser, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2623; Gabriel, ibid. 2451.

Phtalmethimidylessigsäure. Wenn man Phtalylessigsäure unter guter Abkühlung mit einer Lösung von Methylamin zusammenbringt, so entsteht Methylamidobenzoylessigcarbonsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \quad >O\\ C{=}CH.CO_2H\end{matrix}\right. + H_2N.CH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NH.CH_3\\ CO.CH_2.CO_2H.\end{matrix}\right.$$

Dieselbe bildet ein aus Prismen bestehendes Krystallpulver, das von kalter Schwefelsäure in Phtalmethimidylessigsäure verwandelt wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NH.CH_3\\ CO.CH_2.CO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \quad >NCH_3\\ C{=}CH.CO_2H.\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Dieselbe scheidet sich ab, wenn man die Lösung nach längerem Stehen in Wasser giesst und krystallisirt aus Weingeist in seideglänzenden Nadeln, welche beim Erhitzen in Kohlendioxid und Methylenphtalmethimidin zerfallen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \quad >NCH_3\\ C{=}CH.CO_2H\end{matrix}\right. = CO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \quad >NCH_3.\\ C{=}CH_2\end{matrix}\right.$$

Dasselbe bleibt als Syrup zurück, welcher nach einiger Zeit zu einer harten Krystallmasse erstarrt, die schon bei Handwärme schmilzt, und sich mit Wasserdampf unter Verbreitung eines bitterlichen Geruches verflüchtigt. Schüttelt man das klare Destillat mit Aether aus und lässt diesen verdampfen, so erhält man das Imidin in klaren Spiessen, die aber bald klümperig und zähe werden, während beim Stehen der wässerigen Lösung sich Nadeln einer nicht flüchtigen Verbindung ausscheiden.

Phtaläthimidylessigsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \quad >NC_2H_5\\ C{=}CH.CO_2H.\end{matrix}\right.$

Aethylamin wirkt auf Phtalylessigsäure anders als Methylamin, indem sich je zwei Molecüle, unter Austritt von Kohlendioxid und Wasser, zu dem Körper $C_{23}H_{24}N_2O_5$ vereinigen. Derselbe krystallisirt aus lauwarmem Weingeist in Nadeln, die bei 129° unter Schäumen schmelzen. Von kalter Schwefelsäure wird er in obige Säure verwandelt, welche aus Weingeist in gelben Nadeln krystallisirt, die bei 180° unter Gasentwickelung schmelzen.

Bei der Bildung dieser Säure wird der ursprünglichen Verbindung ein Molecül Wasser und ein Molecül Methylenphtaläthimidin entzogen. Letzteres bildet sich auch unter Abgabe von Wasser und Kohlendioxid, wenn man die Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$ über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche wie frische Mohrrüben riecht und mit Wasserdampf flüchtig ist.

Propylamin verhält sich gegen Phtalylessigsäure dem Aethylamin analog, während secundäre und tertiäre Amine damit Salze bilden.

Methylenphtalphenimidin. Bringt man Anilin und Phtalylessigsäure zusammen, so entwickelt sich Kohlendioxid. Beendigt man die Reaction auf dem Wasserbade und lässt 24 Stunden stehen, so scheidet sich das Anilid der Acetophenonorthocarbonsäure, $C_{15}H_{13}NO_2$, ab, welches sich aus heissem Weingeist oder Benzol in grossen, farblosen Würfeln krystallisirt abscheidet, die bei 189° bis 192° schmelzen und beim allmäligen Erhitzen auf 230° in Wasser, Anilin und Methylenphtalphenimidin zerfallen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\CO.CH_3\end{matrix}\right. = H_2O + NH_2.C_6H_5 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C{=}CH_2\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5.$$

Dasselbe krystallisirt aus Weingeist in gelblichen, bei 100° schmelzenden Prismen.

Wenn man das Anilid mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht ein dem Imidin isomerer Körper, welcher erst bei 265° schmilzt [1]).

Butylbenzole, $C_6H_5.C_4H_9$.

(648) Butylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Propylbromid und Benzylbromid [2]) oder von Butylbromid und Brombenzol [3]). Es ist eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 180° siedet und bei 0° das specif. Gewicht 0·875 und bei 16° 0·8622 hat.

α-Isobutylbenzol, $C_6H_5.CH_2CH(CH_3)$, bildet sich, wenn man ein Gemisch von Brombenzol und Isobutylbromid [4]) oder Isopropyljodid [5]), sowie ein solches von Benzylchlorid und Isopropyljodid [6]) mit Natrium behandelt. Ferner entsteht es beim Erhitzen von Isobutylalkohol mit Benzol und Zinkchlorid [7]) und durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Isobutylchlorid und Benzol [8]).

Es ist eine angenehm riechende bei 167·5° siedende Flüssigkeit, welche bei 15° das specif. Gewicht 0·890 hat (Radziszewski).

α-Isobutylparajodbenzol, $C_6H_4J.C_2H_3(CH_3)_2$, erhielt Pahl aus der Amidoverbindung durch die Diazoreaction. Es ist eine nadelig krystallinische Masse von aromatischem Geruch und siedet bei 255° bis 256°. Von Salpetersäure wird es zu Parajodbenzoësäure oxydirt [9]).

[1]) Mertens, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2367. [2]) Radziszewski, ibid. **9**, 260. [3]) Balbiano, ibid. **10**, 296. [4]) Riess, ibid. **3**, 779. [5]) Wreden und Znatowicz, ibid. **9**, 1606. [6]) Aronheim und Köhler, ibid. **8**, 509. [7]) Goldschmidt, ibid. **15**, 1066 und 1425. [8]) Gossin, Bull. soc. chim. **41**, 446. [9]) Pahl, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1232.

Isobutylphenol, $C_6H_4(OH)C_2H_3(CH_3)_2$, bildet sich beim Erhitzen von Phenol mit Isobutylalkohol und Zinkchlorid[1]), sowie durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Isobutylamidobenzol. Es krystallisirt in schönen, bei 99° schmelzenden Nadeln, siedet bei 236°[2]), riecht schwach, nicht unangenehm und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxid wird es in Phenol und Isobutylen gespalten.

Isobutylparamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)C_2H_3(CH_3)_2$, erhält man durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol auf 230°[3]), sowie, wenn man Isobutylphenol mit Zinkbromidammoniak und Ammoniumbromid auf 320° bis 330° erhitzt[4]). Es ist eine schwach riechende, bei 235° bis 237° siedende Flüssigkeit; sein Hydrochlorat krystallisirt in schönen, luftbeständigen Tafeln.

Nitroamidoisobutylbenzol, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)C_4H_9$, bildet rothgelbe Krystalle, schmilzt bei 106·5° und geht durch Reduction in Diamidoisobutylbenzol, $C_6H_3(NH_2)_2C_4H_9$, über, das aus warmem Wasser in dicken, glimmerartigen Tafeln oder Blättern krystallisirt, bei 97·5° schmilzt und bei 280° bis 282° siedet. Aus seinem sonstigen Verhalten geht hervor, dass die Amidogruppen in der Orthostellung sind[5]).

Phenisobutylsenföl, $C_6H_4(NCS)C_2H_3(CH_3)_2$, krystallisirt aus Petroleumäther in weissen, bei 42° schmelzenden Nadeln und siedet bei 277° (Pahl).

β-Isobutylbenzol, $C_6H_5.CH(C_2H_5)CH_3$, erhielt Radziszewski durch Einwirkung von Zinkäthyl auf secundäres Phenyläthylbromid als eigenthümlich riechende, bei 170° bis 172° siedende Flüssigkeit, welche bei 16° das specif. Gewicht 0·8726 hat.

Alkohole, $C_6H_5.C_4H_9O$ und Ketone, $C_6H_5.C_4H_7O$.

(649) Methylstyrolylcarbinol, $C_6H_5.C_2H_4.CH(OH)CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine weingeistige Lösung von Acetocinnammon, $C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH_3$, und bildet eine krystallinische, bei 68° schmelzende Masse[6]).

Methylstyrolylketon, $C_6H_5.C_2H_4.CO.CH_3$, entsteht beim Kochen von Benzylacetessigester mit alkoholischem Kali[7]), sowie durch Destillation der Calciumsalze der Hydrozimmtsäure und Essigsäure[8]). Es ist eine aromatisch riechende, bei 235° bis 236° siedende Flüssigkeit, welche sich leicht

[1]) Liebmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1842. [2]) v. Dobrzycki, Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 390. [3]) Studer, Ann. Chem. Pharm. **211**, 234. [4]) Rachel Lloyd, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 1254. [5]) Gelzer, ibid. **20**, 3253. [6]) Engler und Leist, ibid. **6**, 254. [7]) Ehrlich, Ann. Chem. Pharm. **187**, 11. [8]) Jackson, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 889.

mit sauren Alkalisulfiten verbindet und bei der Oxydation Benzoësäure liefert.

Aethylbenzylketon, $C_6H_5.CH_2.CO.C_2H_5$, ist aus Phenylacetylchlorid und Zinkäthyl erhalten worden. Es siedet bei 225° bis 226°, verbindet sich nicht mit den sauren Alkalisulfiten und giebt bei der Oxydation Propionsäure und Benzoësäure [1]).

Propylphenylketon, $C_6H_5.CO.C_3H_7$, ist aus Calciumbutyrat und Benzoat erhalten worden [2]) und entsteht auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Butyrylchlorid [3]). Es ist eine angenehm riechende, bei 220° bis 222° siedende Flüssigkeit, die keine Alkalisulfitverbindungen bildet und von Chromsäure ebenfalls zu Propionsäure und Benzoësäure oxydirt wird.

Isopropylphenylketon, $C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$, siedet bei 209° bis 217° und liefert als Oxydationsproducte Aceton und Benzoësäure [4]).

Phenylbuttersäuren.

(650) Phenylbuttersäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, entsteht durch anhaltende Einwirkung von überschüssigem Natriumamalgam auf eine warme, mit Schwefelsäure neutral gehaltene Lösung von Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$. Sie siedet gegen 290°, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen Blättchen, welche der Benzoësäure gleichen und bei 47·5° schmelzen [5]).

Phenylisobuttersäure oder Methylbenzylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)CO_2H$, erhält man durch Erwärmen des Benzylmethylacetessigesters mit concentrirter Kalilauge, sowie durch Erhitzen von Methylbenzylmalonsäure, $CH_3.C(CH_2C_6H_5)(CO_2H)_2$, und sie bildet sich auch durch Vereinigung von Wasserstoff mit Phenylcrotonsäure, $C_6H_5.CH{=}C(CH_3)CO_2H$ [6]). Sie krystallisirt in Blättern, ist in kaltem Wasser wenig löslich, schmilzt bei 37° und siedet bei 272°. Erhitzt man ihr Ammoniumsalz auf 230°, so entsteht Phenylisobutyramid, welches in Nadeln krystallisirt und bei 109° schmilzt.

Phenyloxybuttersäuren.

(651) Phenyloxybuttersäure, $C_6H_5.CH(OH)CH_2.CH_2.CO_2H$. Die oben erwähnte Phenylisocrotonsäure verbindet sich mit Bromwasser-

1) Popow, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 500. 2) Schmidt u. Fieberg, ibid. 6, 498. 3) Burcker, Bull. soc. chim. 37, 4. 4) Popow, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1255. 5) Fittig und Jayne, Ann. Chem. Pharm. 216, 107. 6) Conrad und Bischoff, ibid. 204, 177; Edeleano, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 616.

stoff zu Phenylbrombuttersäure, welche durch eine verdünnte Sodalösung oder Kochen mit Wasser in Phenylbutyrolacton, $C_6H_5.CH\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ |\\ O—CO\end{matrix}$, übergeht, das aus Weingeist in langen, flachen Nadeln und aus Schwefelkohlenstoff in prächtigen, sechsseitigen, rhombischen Tafeln krystallisirt, aromatisch riecht, bei 37⁰ schmilzt, bei 306⁰ siedet, sich aber schon bei 100⁰ leicht verflüchtigt. Kocht man es mit Barytlösung und setzt Salzsäure zu der mit Eis abgekühlten Lösung, so fällt Phenyloxybuttersäure aus, welche sich aus Schwefelkohlenstoff in flachen, durchsichtigen Krystallen abscheidet, die beim Erhitzen in Wasser und das Lacton zerfallen (Fittig und Jayne).

Phenyloxyisobuttersäure oder Benzylmethylglycolsäure, $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(OH)CO_2H$, erhielten Gabriel und Michael, indem sie die Verbindung des Benzylmethylketons mit saurem Natriumsulfit in verschlossenen Gefässen mit Kaliumcyanid und Weingeist erhitzten und die Lösung mit Salzsäure kochten.

Sie krystallisirt aus Benzol in langen Prismen, welche bei 97⁰ bis 99⁰ schmelzen und in warmem Wasser und Weingeist leicht löslich sind [1].

Ketonsäuren, $C_{10}H_{10}O_3$.

(652) Benzoylpropionaldehyd, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CHO$, entsteht, wenn man Propylphenylketon mit Chromylchlorid vereinigt und die erhaltene Verbindung (§. 211) mit Wasser zersetzt. Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche gegen 235⁰ siedet und sich leicht zur folgenden Verbindung oxydirt [2].

Benzoylpropionsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, ist die der vorhergehenden Verbindung entsprechende Ketonsäure und entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von Benzol und Succinanhydrid mit Aluminiumchlorid [3], sowie auch beim Erhitzen von Benzoylisobernsteinsäure, $C_6H_5.CO.C_2H_3(CO_2H)_2$ [4]. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, flachen Nadeln oder Blättern, welche bei 116⁰ schmelzen und beim stärkeren Erhitzen zum Theil sublimiren und zum Theil in einen rothen Körper übergehen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ihre alkalische Lösung geht sie in Phenylbutyrolacton (§. 651) über. Ihre Phenylhydrazinverbindung krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche sich bald in ein gelbes Harz verwandeln.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 814. [2]) Burcker, Compt. rend. 94, 220. [3]) Burcker, Bull. soc. chim. 35, 17; Pechmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 889. [4]) Kues u. Paal, ibid. 18, 3323; siehe auch Bischoff, ibid. 19, 95.

Benzoylaceton und Benzoylpyrotraubensäure.

(653) Benzoylaceton, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$, entsteht, neben Acetophenon und Benzoësäure, beim Kochen von Benzoylacetessigsäure mit Wasser [1]. Es bildet sich auch durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Aceton und Aethylbenzoat [2]; am besten aber gewinnt man es, indem man alkoholfreies Natriumäthylat mit überschüssigem Essigäther übergiesst und die berechnete Menge Acetophenon unter Eisabkühlung zusetzt. Das zuerst entstehende flüssige Product erstarrt in kurzer Zeit zu einem krystallinischen, hellgelben Brei von Natriumbenzoylaceton:

$$C_2H_5.ONa + C_6H_5.CO.CH_3 + C_2H_5.OCO.CH_3 = C_6H_5.CO.CHNa.CO.CH_3 + 2\,C_2H_5.OH.$$

Man verreibt es mit Aether, saugt ab und löst den Rückstand in Wasser; auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich das Benzoylaceton in kleinen Prismen aus [3].

Dasselbe schmilzt bei 60° bis 61°, siedet fast ohne Zersetzung bei 260° bis 262° und ist leicht mit Wasserdampf flüchtig. Es riecht sehr angenehm und durchdringend, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Weingeist und Natronlauge löslich. Mit Eisenchlorid giebt es eine intensiv bordeauxrothe Färbung, und beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Essigsäure und Acetophenon.

Silberbenzoylaceton, $C_6H_5.CO.CHAg.CO.CH_3$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Ketons in Ammoniak entsteht.

Kupferbenzoylaceton, $(C_{10}H_9O_2)_2Cu$, bildet sich beim Mischen des Ketons mit Kupferacetat in weingeistiger Lösung und ist ein blassgrüner Niederschlag, der aus heissem Alkohol in schönen hellgrünen Nadeln krystallisirt.

Benzoylacetonamin, $C_{10}H_{10}(NH)O$, bildet sich leicht, wenn man das Keton mit alkoholischem Ammoniak zusammenbringt, wobei es sich allmälig in durchsichtigen, stark glänzenden, rhombischen Krystallen abscheidet, welche bei 143° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Es löst sich in kalten Mineralsäuren unverändert; beim Kochen damit aber zerfällt es in Ammoniak und Benzoylaceton.

Benzoylacetoxim, $C_{10}H_{10}(NOH)O$, erhält man, wenn man eine alkoholische Lösung von Benzoylaceton mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin drei bis vier Stunden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser

[1] Fischer und Kuzel, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2239; Fischer und Bülow, ibid. 18, 2131. [2] Claisen, ibid. 20, 655. [3] Claisen u. Beyer, ibid. 20, 2078.

scheidet es sich ab und krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Schuppen, welche bei 65·5° bis 66° schmelzen, eigenthümlich, nicht unangenehm riechen, scharf schmecken und mit Wasserdampf flüchtig sind [1]).

Isonitrosobenzoylaceton, $C_6H_5.CO.C(NOH)CO.CH_3$, bildet sich, wenn man ein Molecül des Ketons in eine alkoholische Lösung von einem Atom Natrium einträgt und unter Abkühlen Stickstofftrioxid einleitet, bis neutrale Reaction eintritt. Auf Zusatz von Wasser scheidet es sich mit Benzoësäure gemischt ab. Letztere entfernt man durch verdünnte Natronlauge und krystallisirt das Isonitrosobenzoylaceton aus heissem Wasser um. Man erhält es in langen, rein weissen Nadeln, welche bei 123·5° bis 124° schmelzen und sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen (Ceresole).

Benzoylpyrotraubensäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H$. Wenn man eine mit Eis abgekühlte, alkoholische Natriumlösung mit Acetophenon und Aethyloxalat im folgenden Verhältniss zusammenbringt, so entsteht die Natriumverbindung des Aethylesters dieser Säure:

$$C_6H_5.CO.CH_3 + C_2H_5O.CO.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.ONa =$$
$$C_6H_5.CO.CHNa.CO.CO.OC_2H_5 + 2\,C_2H_5.OH.$$

Bei Anwendung von mehr Natriumäthylat dagegen erhält man eine Krystallausscheidung, aus welcher Salzsäure die Benzoylpyrotraubensäure als weissen Niederschlag abscheidet. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in schönen, gelbweissen Prismen, welche bei 155° bis 156° schmelzen und sich, etwas höher erhitzt, unter Kohlendioxidentwickelung zersetzen.

Aethylbenzoylpyroracemat, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$. Wenn die oben erwähnte Natriumverbindung in Eiswasser gelöst wird, so scheidet sich beim Einleiten von Kohlendioxid der Ester aus, welcher aus Petroleumäther in prächtigen Prismen krystallisirt, die bei 43° schmelzen. Seine weingeistige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, und Kupferacetat erzeugt einen Niederschlag der Kupferverbindung, $(C_{12}H_{11}O_4)_2Cu$, die aus heissem Alkohol in hellgrünen, feinen Nadeln krystallisirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird der Ester in Alkohol und Oxalsäure gespalten; ähnlich wirkt alkoholisches Ammoniak in der Kälte unter Bildung von Oxamid [2]).

Zweibasische Säuren, $C_6H_5.C_2H_3(CO_2H)_2$.

(654) Phenylbernsteinsäure, $C_6H_5.CH(CO_2H)CH_2.CO_2H$, wurde zuerst von Rügheimer erhalten, indem er durch Erhitzen von β-Phenylchloräthylen, $C_6H_5.CCl{=}CH_2$, mit Kaliumcyanid auf 200° bis 220° das Nitril, $C_6H_5.CH(CN)CH_2.CN$, darstellte und es mit Barytlösung kochte.

[1]) Ceresole, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 812. [2]) Beyer u. Claisen, ibid. **20**, 2181.

In grösserer Menge gewann er sie durch Einwirkung von Aethylphenylbromacetat auf Natriumacetessigester und Verseifung des so gebildeten Phenylacetbernsteinsäureesters mit Kali [1]:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH . CO_2 . C_2H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . CH . CO_2 . C_2H_5 \end{array} + 3 KOH = \begin{array}{l} CH_2 . CO_2K \\ \quad | \\ C_6H_5 . CH . CO_2K \end{array} + CH_3 . CO . OK + 2 HO . C_2H_5 .$$

Spiegel fand dann, dass sie auch, neben Toluol, entsteht, wenn man Dihydrocornicularsäure, $C_6H_5 . CH(CO_2H)CH_2 . CO . CH_2 . C_6H_5$, mit Aetzkali schmilzt und stellte sie synthetisch dar, indem er mit Aethylphenylchloracetat auf Natriumäthylmalonat einwirkte, den so erhaltenen Ester verseifte und die gebildete Phenylcarboxylbernsteinsäure erhitzte [2]:

$$\begin{array}{l} CH\begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array} \\ | \\ C_6H_5 . CH—CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . CO_2H \\ \quad | \\ C_6H_5 . CH . CO_2H \end{array} + CO_2 .$$

Phenylbernsteinsäure krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, die leicht in Weingeist löslich sind und bei 167° schmelzen.

Calciumphenylsuccinat, $C_{10}H_8O_4Cu$, fällt selbst aus verdünnten Lösungen des Ammoniumsalzes beim Kochen mit Calciumchlorid als weisses Pulver nieder. In der Kälte dagegen scheidet es sich mit zwei Molecülen Wasser aus.

Phenylsuccinanhydrid, $C_6H_5C_2H_3(CO)_2O$, entsteht beim Erhitzen der Säure für sich oder mit Acetanhydrid und erstarrt beim Erkalten zu einer zähen, krystallinischen Masse, die zwischen 45° bis 50° schmilzt.

Phenylisobernsteinsäure, $C_6H_5 . CH_2 . CH(CO_2H)_2$. Den Aethylester derselben, welche auch Benzylmalonsäure genannt wird, erhält man durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumäthylmalonat, als schwach aromatisch riechende, bei 300° siedende Flüssigkeit. Die daraus abgeschiedene Säure ist leicht in Wasser und Weingeist löslich und bildet trikline, aromatisch riechende, bei 117° schmelzende Krystalle, welche beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und Hydrozimmtsäure zerfallen [3].

Benzyltartronsäure, $C_6H_5 . CH_2 . C(OH)(CO_2H)_2$. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumchlormalonsäureester entsteht der Ester der Benzylchlormalonsäure, welcher von Kalilauge in Benzyltartronsäure verwandelt wird, die in Wasser und Weingeist leicht löslich ist und

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 428. [2] Ibid. **14**, 873; Ann. Chem. Pharm. **219**, 29. [3] Conrad, ibid. **204**, 174.

in glänzenden Prismen krystallisirt, bei 143⁰ schmilzt und beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und α-Phenylmilchsäure zerfällt [1]).

Bei der Einwirkung von Kali, sowie auch von Baryt bildet sich, neben Phenyltartronsäure, auch Zimmtsäure [2]):

$$C_6H_5.CH_2.CCl(CO_2H)_2 = C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H + CO_2 + HCl.$$

Benzoylcyanessigsäure, $C_6H_5.CO.CH(CN)CO_2H$. Der Aethylester derselben entsteht, wenn man ein Gemisch von Aethylbenzoylacetat und einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat mit Cyanchlorid sättigt. Er ist leicht in Weingeist und Alkalien löslich und bildet bei 37·5⁰ schmelzende Krystalle. Beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich unter Bildung von Cyanacetophenon (§. 570) [3]).

Phenylbutylene oder Butenylbenzole.

(655) Dieselben sind noch wenig untersucht.

Phenyl-α-butylen, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CH_3$, erhielt Perkin aus Hydrocinnamenylacrylsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CH_2.CO_2H$, durch Abspaltung von Kohlendioxid. Es ist eine dem Styrolen ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 186⁰ bis 187⁰ siedet und ein Dibromid bildet, das aus Weingeist in bei 67⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirt [4]). Mit diesem Phenylbutylen ist jedenfalls das identisch, welches Radziszewski erhielt, indem er siedendes Butylbenzol mit Brom behandelte und das Product der Destillation unterwarf [5]).

Para-α-butenylphenylmethyläther, $C_6H_4(OCH_3)C_4H_7$, bildet sich bei der Destillation von Methylparaoxyphenylangelicasäure und ist ein schöner, krystallinischer Körper, welcher dem Anethol (§. 576) ähnlich riecht, bei 17⁰ schmilzt und bei 242⁰ bis 245⁰ siedet [6]).

Phenyl-β-butylen, $C_6H_5.CH_2.CH{=}CH.CH_3$, erhielt Aronheim durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Allyljodid, wobei eine moleculare Umlagerung stattfindet, gerade wie bei der Bildung von β-Butylen aus Methyljodid und Allyljodid (Bd. III, §. 612) [7]). Es entsteht auch bei der trockenen Destillation von Phenylhomoparaconsäure, $C_{12}H_{14}O_4$ [8]), und ist eine bei 176⁰ bis 177⁰ siedende Flüssigkeit, die ein flüssiges Dibromid liefert, das sich beim Erhitzen zersetzt und über glühenden Kalk geleitet Naphtalin, $C_{10}H_8$, liefert, dessen Bildung leicht verständlich ist (§. 28).

Phenylisobutylen, $C_6H_5.CH{=}C(CH_3)_2$, wurde von Perkin durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Isobutyranhydrid und Natriumiso-

[1]) Conrad, Ann. Chem. Pharm. **209**, 243. [2]) Conrad, ibid. **209**, 241.
[3]) Haller, Compt. rend. **101**, 1270. [4]) Journ. chem. soc. 1877, **2**, 667.
[5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 260. [6]) Perkin, Journ. chem. soc. 1877, **2**, 661.
[7]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 225. [8]) Penfield, ibid. **216**, 124.

butyrat gewonnen[1]); hierbei entsteht zunächst Phenyloxypivalinsäure, $C_6H_5.CH(OH)C(CH_3)_2CO_2H$, welche dann in Wasser, Kohlendioxid und Phenylisobutylen zerfällt[2]). Dasselbe ist eine bei 184° bis 186° siedende Flüssigkeit, welche von Chromsäure zu Benzoësäure und Essigsäure oxydirt wird. Es bildet ein flüssiges Dibromid, welches von alkoholischem Kali in Phenylbromisobutylen, $C_6H_5.CBr{=}C(CH_3)$, verwandelt wird, eine Flüssigkeit, die sich mit Brom zu Phenylbromisobutylendibromid, $C_6H_5.CBr_2.CBr(CH_3)_2$, vereinigt, das aus Essigsäure in der sublimirten Benzoësäure ähnlichen Blättchen krystallisirt und bei 63·5° schmilzt.

Orthoisobutenylphenol, $C_6H_4(OH)C_4H_7$, entsteht beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Isobutyranhydrid und Natriumisobutyrat:

$$C_6H_4<^{CHO}_{OH} + O<^{CO.CH(CH_3)_2}_{CO.CH(CH_3)_2} =$$

$$C_6H_4<^{CH=C(CH_3)_2}_{OH} + CO_2 + HO.CO.CH(CH_2)_2.$$

Das Product besteht jedoch nicht aus dem freien Phenol, sondern dessen Isobutyrsäureester, der sich leicht verseifen lässt. Orthoisobutenylphenol ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach Rauch und Cedernholz riecht und bei 223° bis 225° siedet.

Paraisobutenylphenol ist aus Paraoxybenzaldehyd gewonnen worden, siedet bei 230° bis 235° und erstarrt in einer Kältemischung zu Krystallen. Sein Methyläther wurde aus Anisaldehyd dargestellt. Er riecht wie Anethol, siedet bei 236° bis 237° und erstarrt in der Kälte zu Krystallen, welche bei 9° schmelzen[3]).

Phenylbutylenalkohol, $C_6H_5.CH(OH)CH_2.CH_2.CH_2.OH$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine verdünnte weingeistige Lösung von Benzoylpropionaldehyd und ist eine dicke, gegen 200° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation wieder in den Aldehyd übergeht[4]).

Phenylcrotonsäuren.

(656) Phenylmethylacrylaldehyd, $C_6H_5.CH{=}C(CH_3)CHO$, entsteht, wenn man gleiche Molecüle Benzaldehyd und Propionaldehyd in Weingeist löst und verdünnte Natronlauge zusetzt:

$$C_6H_5.CHO + CH_2<^{CH_3}_{CHO} = C_6H_5.CH{=}C<^{CH_3}_{CHO} + H_2O.$$

Es ist eine dem Zimmtaldehyd ähnlich riechende Flüssigkeit, welche sich mit saurem Natriumsulfit und mit Phenylhydrazin verbindet und

[1]) Journ. chem. soc. 1879, 1, 141. [2]) Fittig und Jayne, Ann. Chem. Pharm. 216, 119. [3]) Perkin, Journ. chem. soc. 1879, 1, 142. [4]) Burcker, Compt. rend. 94, 220.

beim Kochen mit Silberoxid und verdünntem Weingeist in die Säure übergeht [1]).

Phenylmethylacrylsäure, $C_6H_5.CH{=}C(CH_3)CO_2H$, welche von Perkin als Phenylcrotonsäure bezeichnet wurde, bildet sich beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Propionanhydrid und Natriumpropionat [2]) oder Acetanhydrid und Natriumpropionat [3]) und wird am einfachsten erhalten, wenn man Benzidenchlorid mit überschüssigem Natriumpropionat acht bis zehn Stunden auf 150° erhitzt [4]) (§. 586).

Man erhält sie auch, neben dem Benzylester der Phenylisobuttersäure, Toluol und Propionsäure, durch Einwirkung von Natrium auf Benzylpropionat [5]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ 2\,CH_2 \\ | \\ CO_2.CH_2.C_6H_5 \end{array} + 2\,Na = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2Na \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}CH.C_6H_5 \\ | \\ CO_2Na \end{array} + CH_3.C_6H_5 + H_2.$$

Sie ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Benzol löslich und krystallisirt in Nadeln oder kurzen, schiefen Prismen, welche bei 78° schmelzen. Löst man sie in Chloroform, setzt Ligroïn und einige Tropfen Wasser zu, so scheidet sie sich nach dem Verdunsten des Chloroforms in diamantglänzenden, wahrscheinlich wasserhaltigen Nadeln ab (Erdmann). Mit Wasserdampf ist sie schwierig flüchtig; sie siedet bei 288° und geht beim Erhitzen mit einem Gemisch von vier Raumtheilen Schwefelsäure und sechs Raumtheilen Wasser in Methronol, $C_{18}H_{20}$, über, eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 322° bis 323° siedet. Dieselbe, welche später näher beschrieben wird, hat folgende Constitution:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH(C_6H_5)CH.CH_3 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ CH_2 \text{———} CH.CH_3 \end{array}\right. .$$

Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$, erhielt Perkin, welcher sie Isophenylcrotonsäure nannte, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Succinanhydrid und Natriumsuccinat [6]). Wie Fittig und Jayne fanden, entsteht dabei in grösserer Menge Phenylparaconsäure, deren Zersetzungsproduct die Phenylisocrotonsäure ist [7]). Die Bildung dieser Säuren geht auf folgende Weise vor sich.

Zunächst vereinigen sich Benzaldehyd und Natriumsuccinat nach Art der Aldolbildung (Bd. III, §. 616) zu Natriumphenylitamalat:

[1]) Miller und Kinkelin, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 525 und 1248. [2]) Journ. chem. soc. 1877, **1**, 391; **2**, 660; Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. **204**, 188. [3]) Fittig u. Slocum, ibid. **227**, 228. [4]) Erdmann, ibid. **227**, 247. [5]) Conrad und Hodgkinson, ibid. **193**, 314; Conrad und Bischoff, loc. cit. [6]) Journ. chem. soc. 1877, **1**, 395. [7]) Ann. Chem. Pharm. **216**, 97.

$$\begin{array}{lcl} & \mathrm{COONa} & & & \mathrm{COONa} & \\ & | & & & | & \\ \mathrm{C_6H_5.CHO} + & \mathrm{CH_2.CH_2} & = & \mathrm{C_6H_5.CH(OH).} & \mathrm{CH-CH_2} & \\ & \quad\;\; | & & & \quad\;\; | & \\ & \mathrm{CO.ONa} & & & \mathrm{CO.ONa.} & \end{array}$$

Die freie Phenylitamalsäure zerfällt aber sofort in Wasser und Phenylparaconsäure, welche zugleich ein Lacton ist:

$$\begin{array}{ccccccc} & \mathrm{CO.OH} & & & \mathrm{CO.OH} & & \\ & | & & & | & & \\ \mathrm{C_6H_5CH-} & \mathrm{CH-CH_2} & = & \mathrm{C_6H_5.CH.} & \mathrm{CH.CH_2} & + & \mathrm{H_2O.} \\ | & \quad | & & | & \quad | & & \\ \mathrm{OH} & \mathrm{CO.OH} & & \mathrm{O} & \mathrm{\!\!-\!\!-\!\!-CO} & & \end{array}$$

Dieselbe wird dann beim Erhitzen in Kohlendioxid und Phenylisocrotonsäure gespalten, welche man daher am besten aus Phenylparaconsäure gewinnt:

$$\begin{array}{ccccc} & \mathrm{CO_2H} & & & \\ & | & & & \\ \mathrm{C_6H_5.CH.} & \mathrm{CH.CH_2} & = & \mathrm{C_6H_5.CH{=}CH.CH_2} & + \mathrm{CO_2.} \\ | & \quad | & & \qquad\qquad\quad | & \\ \mathrm{O} & \mathrm{\!\!-\!\!-\!\!-CO} & & \qquad\qquad\quad \mathrm{CO.OH} & \end{array}$$

Zugleich entsteht auch eine kleine Menge des isomeren Phenylbutyrolactons (§. 651) und etwas α-Naphtol, $C_{10}H_7(OH)$ [1]).

Phenylisocrotonsäure ist kaum in kaltem, schwer in kochendem Wasser löslich, aus dem sie in langen, dünnen Nadeln krystallisirt, während sie sich aus Schwefelkohlenstoff, in welchem sie leichter löslich ist, in kurzen, prismatischen Krystallen ausscheidet. Sie schmilzt bei 86° und siedet fast ohne Zersetzung bei 302°; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Phenylbutyrolacton über [2]). In derselben Weise lassen sich andere ungesättigte Säuren in die isomeren Lactone überführen; der Vorgang entspricht ganz der Bildung von Alkoholen aus Olefinen, wie die des Trimethylcarbinols aus Isobutylen. Durch Anlagerung der Elemente des Wassers entstehen zunächst Oxysäuren, im obigen Falle die Phenyloxybuttersäure, welche aber sich sofort, wenn das Hydroxyl die γ-Stellung einnimmt, in Wasser und das Lacton spalten (Fittig):

$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{C_6H_5.CH{=}CH.CH_2} & & & \mathrm{C_6H_5.CH.CH_2.CH_2} & \\ \qquad\qquad\quad | & + \mathrm{H_2O} & = & \quad | \qquad\quad | & = \\ \qquad\qquad\quad \mathrm{CO.OH} & & & \mathrm{OH} \quad \mathrm{CO.OH} & \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \mathrm{C_6H_5.CH.CH_2.CH_2} & \\ \quad | \qquad\qquad | & + \mathrm{H_2O.} \\ \mathrm{O\!-\!-\!-\!-\!-\!-CO} & \end{array}$$

[1]) Fittig u. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 227, 242. [2]) Erdmann, ibid. 227, 257.

Phenyl-α-crotonsäure oder Methylatropasäure bildet sich beim Erhitzen von Natriumphenylacetat mit Paraldehyd und Acetanhydrid:

$$C_6H_5.CH_2.CO_2H + COH.CH_3 = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix} CH.CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}\right. + H_2O.$$

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, bei 135⁰ schmelzenden Prismen [1]).

Phenyl-α-oxyisocrotonsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH(OH)CO_2H$. Das Nitril derselben bildet sich, wenn man Cinnamaldehyd in wenig Aether löst, etwas mehr als die äquivalente Menge Kaliumcyanid zufügt, und unter Abkühlung concentrirte Salzsäure eintropft [2]), sowie, wenn man ein Gemisch von Zimmtöl und wasserfreier Blausäure stehen lässt [3]). Es bildet weisse, körnige Krystalle, schmilzt bei 80⁰ bis 81⁰ und wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in die Säure verwandelt, welche aus heissem Wasser in langen, flachen, bei 115⁰ bis 116⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Oxyphenylcrotonsäuren.

(657) Propioncumarin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O\text{——}CO \\ CH{=}CH \end{matrix}\right\rangle CH_2$, entsteht beim Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd mit Propionanhydrid und bildet rhombische Krystalle, welche wie Cumarin riechen und bei 90⁰ schmelzen. Es siedet bei 292·5⁰ und liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure, wobei wohl zunächst Propioncumarsäure entsteht. Seine Derivate gleichen denen des Cumarins; analog diesem liefert es zwei Reihen von Alkylpropioncumarsäuren (§. 602).

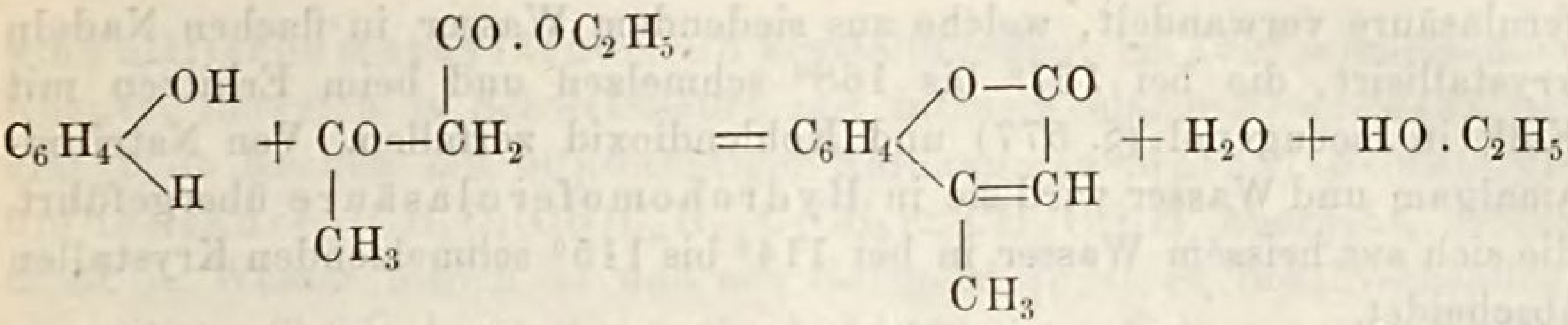
α-Methylpropioncumarsäure, $C_6H_4(OCH_3)C_3H_4.CO_2H$, bildet monokline, bei 118⁰ schmelzende Krystalle, welche von Schwefelsäure wieder in Propioncumarin verwandelt werden.

β-Methylpropioncumarsäure krystallisirt ebenfalls im monoklinen System, schmilzt bei 107⁰ und wird von Schwefelsäure in eine dicke, ölige Flüssigkeit übergeführt [4]).

Methylpropionparacumarsäure erhielt Perkin durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumpropionat und Propionanhydrid. Sie krystallisirt aus Weingeist in rechtwinkeligen Tafeln, welche bei 154⁰ schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und Anethol zerfallen [5]).

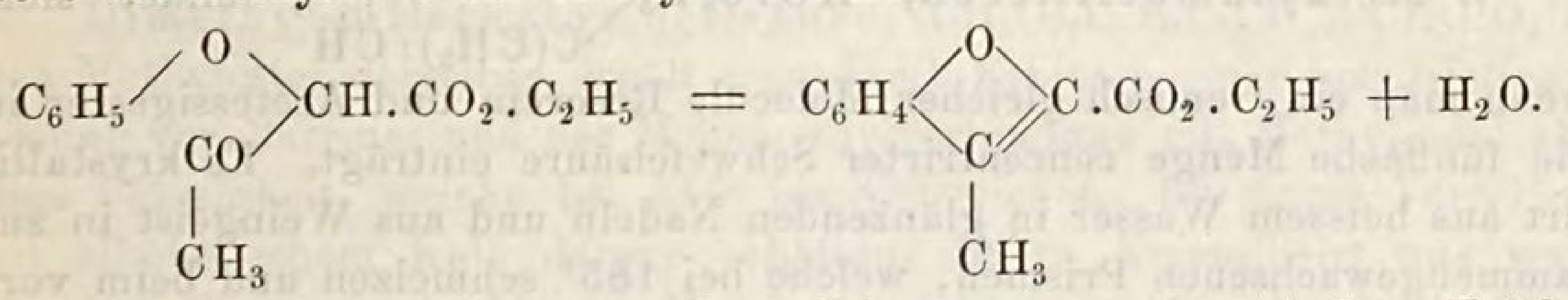
β-Methylcumarin, $C_{10}H_8O_2$, entsteht durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf ein Gemisch von Phenol und Acetessigsäureester:

[1]) Ogliarolo, Gaz. chim. ital. **15**, 514. [2]) Matsmoto, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1145; Peine, ibid. **17**, 2113. [3]) Pinner, ibid. **17**, 2010. [4]) Perkin, Journ. chem. soc. 1875, 10; 1881, **1**, 409. [5]) Ibid. 1877, **1**, 411.

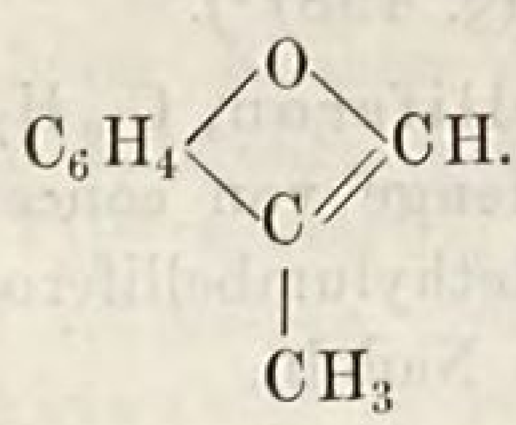


Es ist ein dem Cumarin ähnlicher Körper, welcher aus Benzol in Nadeln krystallisirt, die bei 125⁰ bis 126⁰ schmelzen[1]).

Methylcumarilsäure, $C_6H_4.C_2O(CH_3)CO_2H$. Wenn man den durch Einwirkung von Natriumphenat auf Chloracetessigester erhaltenen Phenoxylacetessigester mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, entsteht der Aethylester der Methylcumarilsäure:



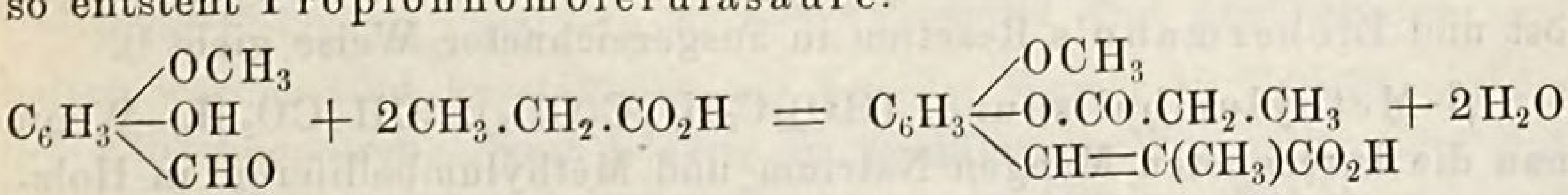
Derselbe krystallisirt aus Benzol in grossen, rhombischen Tafeln, schmilzt bei 51^0, siedet bei 290^0 und wird von Alkalien leicht verseift. Die freie Säure krystallisirt aus Weingeist beim langsamen Verdunsten in kurzen glänzenden Prismen, welche beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren; erhitzt man aber rasch, so schmilzt sie bei 188^0 bis 189^0 und zerfällt in Kohlendioxid und Methylcumaron (§. 603), welches folgende Constitution hat:



Dasselbe siedet beim Schmelzpunkt der Säure und ist eine Flüssigkeit, die dem Naphtalin ähnlich, doch angenehmer riecht[2]).

Dioxyphenylcrotonsäuren.

(658) Homoferulasäure, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH{=}C(CH_3)CO_2H$. Wenn man Vanillin mit Natriumpropionat und Propionanhydrid erhitzt, so entsteht Propionhomoferulasäure:



Dieselbe krystallisirt aus Weingeist in bei 128^0 bis 129^0 schmelzenden Nadeln und wird beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Homo-

[1]) Pechmann und Duisberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2127.
[2]) Hantzsch, ibid. **19**, 1290.

ferulasäure verwandelt, welche aus siedendem Wasser in flachen Nadeln krystallisirt, die bei 167° bis 168° schmelzen und beim Erhitzen mit Kalk in Isoeugenol (§. 577) und Kohlendioxid zerfallen. Von Natriumamalgam und Wasser wird sie in Hydrohomoferulasäure übergeführt, die sich aus heissem Wasser in bei 114° bis 115° schmelzenden Krystallen abscheidet.

Methylhomoferulasäure oder Dimethylhomokaffeesäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CH{=}C(CH_3)CO_2H$, entsteht durch Methylirung der Homoferulasäure und krystallisirt in spiessigen Nadeln, die bei 140° bis 141° schmelzen [1].

β-Methylumbelliferon, $HO.C_6H_3\langle\begin{matrix} O\text{———}CO \\ | \\ C(CH_3):CH \end{matrix}$, bildet sich, wenn man ein Gemisch gleicher Molecüle Resorcin und Acetessigester in die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure einträgt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln und aus Weingeist in zusammengewachsenen Prismen, welche bei 185° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen in Blättchen sublimiren. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe; die verdünnte Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz, wie auch seine farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Man kann so kleine Mengen von Resorcin nachweisen, indem man es mit etwas Acetessigester und kalter Schwefelsäure zusammenbringt.

Schmilzt man β-Methylumbelliferon mit Kali, so entsteht Resacetophenon, $C_6H_3(OH)_2CO.CH_3$ (§. 498) [2].

Nitro-β-Methylumbelliferon, $C_{10}H_7(NO_2)O_3$, erhält man durch Zutropfen der berechneten Menge von concentrirter Salpetersäure zu in Eisessig fein vertheiltem β-Methylumbelliferon. Aus kochendem Eisessig krystallisirt es in strohgelben Nadeln.

Amido-β-Methylumbelliferon, $C_{10}H_7(NH_2)O_3$, bildet sich durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure und krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln, welche bei 247° schmelzen und sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schwach blauer Fluorescenz, und seine weingeistige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Löst man es in verdünnter Schwefelsäure und setzt Natriumnitrit hinzu, so entsteht Nitrosoamido-β-Methylumbelliferon, $C_{10}H_6(NO)(NH_2)O_3$, das in gelbrothen Nadeln krystallisirt, sich in Alkalien mit tiefrother Farbe löst und Liebermann's Reaction in ausgezeichneter Weise giebt [3].

β-Methylumbellsäure, $(HO)_2C_6H_3.C(CH_3){=}CH.CO_2H$. Wenn man die berechneten Mengen Natrium und Methylumbelliferon in Holzgeist löst und die Lösung mit Methyljodid erhitzt, so entsteht β-Methyl-

[1]) Kraaz und Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2059 und 2070. [2]) Pechmann und Duisberg, ibid. **16**, 2119. [3]) Pechmann und Cohen, ibid. **17**, 2129.

umbelliferonmethyläther, ein krystallinischer, bei 159° schmelzender Körper, der sich in Schwefelsäure mit intensiv blauer Fluorescenz löst und beim Kochen mit 50procentiger Kalilauge in Methyl-β-Methylumbellsäure, $(CH_3O)(OH)C_6H_3.C(CH_3){=}CH.CO_2H$, übergeht, welche nicht in Wasser löslich ist und aus Holzgeist in stark lichtbrechenden, vierseitigen Tafeln krystallisirt, die bei 140° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren, sowie merkwürdiger Weise beim Erhitzen mit verdünntem Ammoniak, geht sie wieder in β-Methylumbelliferon über (Pechmann und Duisberg).

Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlendioxid und Allylresorcinmethyläther (§. 578) (Pechmann und Cohen).

Dimethyl-β-Methylumbellsäure, $(CH_3O)_2C_6H_3C(CH_3){=}CH.CO_2H$. Den Methylester derselben erhält man durch Erhitzen einer holzgeistigen Lösung von Natrium und der Monomethylverbindung mit Methyljodid als ölige Flüssigkeit, welche bei 310° bis 320° siedet. Die durch Verseifen mit alkoholischem Kali daraus erhaltene Säure krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen Nadeln, welche bei 145° schmelzen. Von Kaliumpermanganat wird sie zu Dimethyl-β-Resorcylsäure oxydirt (Pechmann und Cohen).

Metaoxymethylcumarilsäure, $2C_6H_3(OH)C_2O(CH_3)CO_2H + H_2O$. Der Aethylester derselben bildet sich beim Kochen von Resorcin und Chloracetessigester mit einer alkoholischen Lösung von Natrium. Er krystallisirt in Nadeln, die sich in Aether und kalten Alkalien mit blauer Fluorescenz lösen, welche beim Kochen der alkalischen Lösung verschwindet, indem die Säure entsteht, welche aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, die bei 110° wasserfrei werden, bei 226° unter Entwickelung von Kohlendioxid schmelzen und bei rascher Destillation in Kohlendioxid und Oxymethylcumaron zerfallen, welches entfernt an Naphtol erinnernd riecht und aus heissem Wasser über 96° bis 97° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die sich an der Luft grün färben.

Alle diese Verbindungen geben beim Erwärmen mit Schwefelsäure violette Farbenreaction[1]).

Trioxyphenylcrotonsäuren.

(659) v-Dioxy-β-Methylcumarin oder β-Methyldaphnetin, $(HO)_2C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O\text{———}CO}{C(CH_3):CH}{>}$, ist aus Pyrogallol und Acetessigester erhalten worden und krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche bei 235° schmelzen. Seine Lösung in verdünntem Weingeist giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung; in Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz, welche auch die schwefelsaure Lösung nicht zeigt[2]).

[1]) Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2927. [2]) Pechmann und Duisberg, ibid. **16**, 2127.

Kocht man es mit einer Lösung von saurem Natriumsulfit, bis Alles gelöst ist und setzt Eisenchlorid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau, während Ammoniak und Kaliumferricyanid eine rothgelbe Färbung erzeugen [1]) (§. 608).

a-Dioxy-β-Methylcumarin ist aus Phloroglucin gewonnen worden und krystallisirt aus Weingeist in bei 282° bis 284° schmelzenden Nadeln, deren alkalische Lösung ebenfalls nicht fluorescirt, weshalb es wohl nicht das eigentlich Homologe des Aesculetins (§. 609) ist (Pechmann und Cohen); dasselbe scheint folgende Verbindung zu sein.

Dioxymethylcumarilsäure, $2\,C_6H_2(OH)_2C_2O(CH_3)CO_2H + H_2O$, hat man aus Phloroglucin gewonnen; sie bildet Krystalle, welche bei 120° ihr Wasser verlieren und bei 281° unter Zersetzung schmelzen. Erwärmt man sie oder ihre Ester mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine indigoblaue Lösung [2]).

Scopoletin, $C_{10}H_8O_4$, ist ein Bestandtheil der Wurzel von *Scopolia japonia*, der japanischen Belladonna [3]), und nach Paschkis [4]) identisch mit dem Schillerstoff der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*), welchen Kunz als Chrysatropasäure bezeichnete [5]).

Scopoletin krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind, bei 198° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen sublimiren. Seine Lösung reagirt schwach sauer und zeigt blaue Fluorescenz.

Scopolin, $C_{24}H_{30}O_{15} + 2\,H_2O$, findet sich neben Scopoletin und krystallisirt in Nadeln, welche bei 218° schmelzen. Beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Scopoletin und Glykose:

$$C_{24}H_{30}O_5 + 2\,H_2O = C_{12}H_{10}O_5 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Ausserdem enthält die Wurzel das giftige, dem Atropin nahe stehende Scopoleïn.

Ketone, $C_{10}H_{10}O$.

(660) Benzalaceton oder Acetocinnamon, $C_6H_5.C_2H_2.CO.CH_3$, entsteht in kleiner Menge, neben anderen Producten durch Destillation eines Gemisches von Calciumacetat und Calciumcinnamat [6]) und bildet sich auch beim längeren Erhitzen von Benzaldehyd und Aceton mit Acetanhydrid und etwas Zinkchlorid [7]). Viel bequemer aber erhält man es durch Einwirkung von sehr verdünnter Natronlauge auf eine wässerige Lösung der beiden ersteren Verbindungen [8]):

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH_3 + H_2O.$$

[1]) Pechmann u. Cohen, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2189. [2]) Lang, ibid. 19, 2934. [3]) Eijkman, ibid. 17, Ref. 442. [4]) Ibid. 19, Ref. 305. [5]) Ibid. 19, Ref. 104. [6]) Engler und Leist, ibid. 6, 254. [7]) Claisen u. Claparède, ibid. 14, 2461. [8]) Claisen und Ponder, Ann. Chem. Pharm. 223, 137.

Es krystallisirt in prachtvollen, glänzenden, dicken, quadratischen Tafeln, schmilzt bei 41° bis 42°, siedet bei 260° bis 262° und riecht an Cumarin und Rhabarber erinnernd. Auf empfindlichen Stellen der Haut bewirkt es ein unangenehmes Brennen und Jucken. Mit Brom verbindet es sich zu Methyldibromstyrolylketon, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_3$, das aus Weingeist in kurzen Nadeln krystallisirt und bei 124° bis 125° unter Zersetzung schmilzt.

Ketone, $C_{10}H_{10}O_2$.

(661) Methylcumarylketon, $C_6H_4(OH)CH{=}CH.CO.CH_3$. Wenn man eine wässerige Lösung von Helicin (§. 359) mit verdünnter Natronlauge und Aceton erwärmt, so entsteht Glykomethylcumarylketon, $C_6H_4(O.C_6H_{11}O_5)C_2H_2.CO.CH_3$, welches aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln krystallisirt, die bei 192° schmelzen und durch Emulsin in Methylcumarylketon übergeführt werden, das aus Alkohol in langen, weissen, bei 139° schmelzenden Nadeln krystallisirt [1]).

Methylferulaketon, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH{=}CH.CO.CH_3$. Das Glykosid desselben entsteht durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Glykovanillin und Aceton und krystallisirt aus siedendem Wasser in hellgelben Nadeln, welche zwei Molecüle Wasser enthalten und bei 207° schmelzen. Das daraus mittelst Emulsin erhaltene Methylferulaketon krystallisirt in hellgelben, bei 130° schmelzenden Nadeln, die leicht in Weingeist und schwer in Wasser löslich sind [2]).

Ketonsäuren, $C_{10}H_8O_3$.

(662) Cinnamylameisensäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CO.CO_2H$, wurde zuerst aus ihrem unten erwähnten Nitril erhalten und entsteht leichter durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Pyrotraubensäure [3]):

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CO_2H = C_6H_5.CH{=}CH.CO.CO_2H + H_2O.$$

Sie bildet eine syrupartige Masse, welche im Exsiccator zu einem Gummi eintrocknet und von Alkalien leicht in Pyrotraubensäure und Benzaldehyd gespalten wird.

Cinnamylformonitril, $C_6H_5.CH{=}CH.CO.CN$, entsteht durch Erhitzen von Cinnamylchlorid mit Silbercyanid und krystallisirt aus Aether in Prismen oder Tafeln, welche bei 114° bis 115° schmelzen und von concentrirter Salzsäure in essigsaurer Lösung in Cinnamylformamid,

1) Tiemann und Kees, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1955. 2) Tiemann, ibid. 18, 3492. 3) Claisen und Claparède, ibid. 14, 2472.

$C_6H_5 . C_2H_2 . CO . CO . NH_2$, übergeführt werden, das aus heissem Wasser in bei 129° bis 130° schmelzenden Blättchen oder Prismen krystallisirt[1]).

Benzoylacrylsäure, $C_6H_5 . CO . CH{=}CH . CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Maleïnanhydrid und krystallisirt aus heissem Wasser in atlasglänzenden, wasserhaltigen Blättchen und aus Toluol in Nadeln, welche bei 99° schmelzen. Erhitzt man sie mit Alkalien, so wird sie in Acetophenon und Glyoxylsäure gespalten, welche dann weiter in Glycolsäure und Oxalsäure übergeht. Bei der Reduction liefert sie Benzoylpropionsäure und andere Producte. Erhitzt man sie mit Acetanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 150° bis 160°, so scheiden sich glänzend rubinrothe Nadeln oder Blättchen der Verbindung $C_{10}H_6O_2$ aus, welche beim Erhitzen sublimirt und sich in mit Ligroïn versetztem Benzol mit rosenrother Farbe und goldgelber Fluorescenz löst. In Schwefelsäure löst sie sich allmälig mit kornblumenblauer Farbe und wird von Wasser wieder gefällt. Erhitzt man aber die Lösung, so färbt sie sich roth und zeigt auf Zusatz von Wasser eine intensiv grüne Fluorescenz. Reductionsmittel führen die rothe Verbindung, die wohl ein Chinon ist, in einen farblosen, krystallinischen Körper über[2]).

Zweibasische Säuren, $C_{10}H_8O_4$.

(663) Benzalmalonsäure, $C_6H_5 . C_2H(CO_2H)_2$, bildet sich, wenn man ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Benzaldehyd und Malonsäure mit dem halben Gewicht Eisessig einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei wohl folgende Reactionen stattfinden[3]):

$$C_6H_5 . CHO + CH_2(CO_2H)_2 = C_6H_5 . CH(OH)CH(CO_2H)_2$$
$$= C_6H_5 . CH{=}C(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glasglänzenden, dicken Prismen, die beim Erhitzen in Kohlendioxid und Zimmtsäure zerfallen. Letztere bildet sich auch beim Kochen der Säure mit Wasser, wobei aber die Hauptmenge in Benzaldehyd und Malonsäure zerfällt. Von Natriumamalgam und Wasser wird sie in Benzylmalonsäure verwandelt (§. 654).

Aethylbenzalmalonat, $C_6H_5 . C_2H(CO_2 . C_2H_5)_2$, entsteht leicht durch Einleiten in Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Aethylmalonat und Benzaldehyd und ist eine glycerindicke, fast geruchlose Flüssigkeit, die unter dem Drucke von 13 mm bis 14 mm bei 196° bis 200° siedet. Kleine Mengen lassen sich auch unter dem gewöhnlichen Drucke beim raschen Erhitzen ohne Zersetzung bei 308° bis 312° destilliren.

1) Claisen u. Antweiler, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2123. 2) Pechmann, ibid. **15**, 881. 3) Claisen u. Crismer, Ann. Chem. Pharm. **218**, 129.

Die drei Nitrobenzalmalonsäuren sind aus den entsprechenden Nitrobenzaldehyden erhalten worden [1]).

Cumarincarbonsäure, $C_{10}H_6O_4$, ist das Lacton der unbekannten Oxybenzalmalonsäure und entsteht beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Malonsäure und Eisessig auf 100⁰:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CHO \end{matrix} + \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix} \diagup O\text{---}CO \\ \quad\quad | \\ \diagdown CH{=}C.CO.OH \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, welche bei 187⁰ schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Cumarin und Kohlendioxid zerfallen [2]).

Kohlenwasserstoffe, $C_6H_5.C_4H_5$.

(664) Aethylphenylacetylen, $C_6H_5.C{\equiv}C.C_2H_5$, bildet sich, wenn man ein Gemisch von Natriumphenylacetylen, Aethyljodid und Aether auf 140⁰ erhitzt. Es ist eine stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 201⁰ bis 203⁰ siedet und bei 21⁰ das specif. Gewicht 0·923 hat. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure vereinigt es sich bei 150⁰ zu Aethylphenylvinylbromid, $C_6H_5.C_2HBr.C_2H_5$, eine nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation zersetzt und beim Erhitzen mit Silberacetat und Eisessig in Aethylphenylvinylacetat, $C_6H_5.C_2H(OC_2H_3O)C_2H_5$, übergeht, welches angenehm riecht und bei 223⁰ bis 230⁰ siedet. Beim Verseifen liefert es Aethylphenylvinylalkohol, $C_6H_5.C_2H(OH)C_2H_5$, eine ebenfalls angenehm riechende und bei 224⁰ bis 226⁰ siedende Flüssigkeit, deren Constitution durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt wird [3]):

$$C_6H_5.CH{=}C(OH).C_2H_5 \qquad C_6H_5.C(OH){=}CH.C_2H_5.$$

Phenylcrotonylen, $C_6H_5.CH_2.C{\equiv}C.CH_3$, erhielt Aronheim durch Erhitzen von Phenyl-β-butylendibromid (§. 655) mit alkoholischem Kali als eine bei 185⁰ bis 190⁰ siedende Flüssigkeit, welche keine Silberverbindung bildet.

Indole, $C_{10}H_{11}N$.

(665) Von diesen sind folgende näher untersucht [4]); über die Nomenclatur vergleiche §. 614:

$$\text{Pr2, 3-Dimethylindol, } C_6H_4\begin{matrix} \diagup C\text{---}CH_3 \\ \quad\quad >C\text{---}CH_3. \\ \diagdown NH \end{matrix}$$

[1]) Stuart, Journ. chem. soc. 1883, **1**, 403; 1885, **1**, 155; 1886, **1**, 357. [2]) Stuart, ibid. 1886, **1**, 365. [3]) Morgan, ibid. 1876, **1**, 162. [4]) Fischer, Ann. Chem. Pharm. **236**, 216; Degen, ibid. **236**, 151; Raschen, ibid. **239**, 223.

$$\text{Pr1}'', 2, 3\text{-Trimethylindol}, \; C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C-CH_3 \\ \gg C-CH_3 \\ N-CH_3 \end{matrix}\right. .$$

$$\text{B3, Pr2-Dimethylindol}, \; CH_3 . C_6H_3\left\langle\begin{matrix} C-CH_3 \\ \gg CH \\ NH \end{matrix}\right. .$$

$$\text{Pr-3-Aethylindol}, \; C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C-C_2H_5 \\ \gg CH \\ NH \end{matrix}\right. .$$

Pr2, 3-Dimethylindol entsteht beim Erhitzen von Methylindolessigsäure, welche dessen Carbonsäure ist, sowie wenn man die Phenylhydrazinverbindung des Methyläthylketons mit Zinkchlorid auf 180° erhitzt. Es krystallisirt in den Indol ähnlich riechenden Blättchen, schmilzt bei 106°, siedet bei 285° und färbt den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht. Sein Pikrat bildet rothe Nadeln.

Trimethylindol bildet sich beim Erhitzen von Dimethylindolessigsäure und ist eine ölige Flüssigkeit, welche gegen 280° siedet, nur schwach riecht, einen Fichtenspan nicht färbt und ebenfalls ein in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat bildet.

B3, Pr2-Dimethylindol erhält man, analog dem Methylketol, aus Acetonparatolylhydrazin; es bildet bei 114° bis 115° schmelzende Krystalle und ein in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat, das bei 155° schmilzt.

Pr-3-Aethylindol entsteht beim Erhitzen von Milchsäure mit Anilin und Zinkchlorid. Es ist eine hellgelbe, bei 282° bis 284° siedende Flüssigkeit mit fäcalem Geruch, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rosaroth färbt. Setzt man etwas Brom zu seiner Lösung in Chloroform, so entsteht eine intensive, der Kaliumpermanganatlösung ähnliche Färbung. Sein Pikrat ist in Benzol leicht löslich und wird daraus durch Ligroïn in rothen Flocken gefällt, welche bei 143° schmelzen [1]).

Indolcarbonsäuren mit zehn Atomen Kohlenstoff.

Folgende zu dieser Gruppe gehörige sind bekannt:

$$\text{Skatolcarbonsäure}, \; C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C-CH_3 \\ \gg C-CO_2H \\ NH \end{matrix}\right. .$$

$$\text{Pr1, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure}, \; C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C-CO_2H \\ \gg C-CH_3 \\ N-CH_3 \end{matrix}\right. .$$

$$\text{Indoldicarbonsäure}, \; C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ -NH \\ CO_2H \end{matrix}\right. \gg C-CO_2H .$$

[1]) Pictet und Duparc, Ber. deutsch. Ges. 20, 3415.

B3, Pr2-Methylindolcarbonsäure} $CH_3 . C_6H_3 \langle {CH \atop NH} \rangle C - CO_2H$.
B1, Pr2-Methylindolcarbonsäure}

Skatolcarbonsäure ist ein constantes Product der Eiweissfäulniss[1]) und scheint auch ein normaler Bestandtheil des menschlichen Harns zu sein[2]). Sie krystallisirt aus Benzol in geruchlosen Blättchen, welche bei 164° schmelzen und bei höherer Temperatur in Kohlendioxid und Skatol zerfallen. Setzt man zu ihrer Lösung, welche 0·1 Proc. enthält, einige Tropfen reiner Salpetersäure und dann wenige Tropfen Kaliumnitritlösung, so färbt sie sich kirschroth und bald scheidet sich ein rother Farbstoff aus, während wenn man die ursprüngliche Lösung mit dem gleichen Raumtheil Salzsäure vom specif. Gewichte 1·2 mischt und wenige Tropfen Chlorkalklösung zugiebt, ein purpurrother Farbstoff entsteht. Fügt man einige Tropfen Eisenchloridlösung zu der schwach mit Salzsäure angesäuerten Skatolcarbonsäurelösung, so färbt sie sich intensiv violett, selbst wenn sie nur 0·001 Proc. enthält.

Pr1, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure. Der Aethylester derselben wird durch Erhitzen von Phenylhydrazinacetessigester mit Zinkchlorid erhalten. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali und Zersetzung des Products mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt man die freie Säure, welche aus heissem Alkohol in kleinen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln krystallisirt, die unter theilweiser Zersetzung bei 185° schmelzen und bei 200° bis 205° in Kohlendioxid und Dimethylindol zerfallen (§. 614))[3].

Indoldicarbonsäure. Wenn man Metahydrazinbenzoësäure mit Pyrotraubensäure in schwach saurer Lösung zusammenbringt, so bildet sich Hydrazinbenzoëpyrotraubensäure, $C_{10}H_{10}N_2O_4$, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Alkohol in den Aethylester übergeht. Wird derselbe mit Zinkchlorid auf 215° bis 220° erhitzt, so entsteht, neben anderen Producten, der Monäthylester der Indoldicarbonsäure, aus welchem man leicht die Säure gewinnt. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, schmilzt unter Gasentwickelung bei 250°, wobei Verkohlung eintritt und sich eine kleine Menge eines Destillats bildet, das Indol zu enthalten scheint[4]).

B3, Pr2-Methylindolcarbonsäure ist aus Paratolylhydrazinpyrotraubensäure erhalten worden und krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, bei 227° bis 228° schmelzenden Nadeln, die bei 235° bis 240° in Kohlendioxid und B3-Methylindol zerfallen.

B1-Pr2-Methylindolcarbonsäure bildet bei 170° bis 171° schmelzende Nadeln und liefert beim stärkeren Erhitzen nur sehr wenig B1-Methylindol (Raschen).

[1]) H. u. E. Salkowski, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 191; **18**, Ref. 410. [2]) Ibid. **18**, Ref. 411. [3]) Degen, Ann. Chem. Pharm. **236**, 157. [4]) Roder, ibid. **236**, 167.

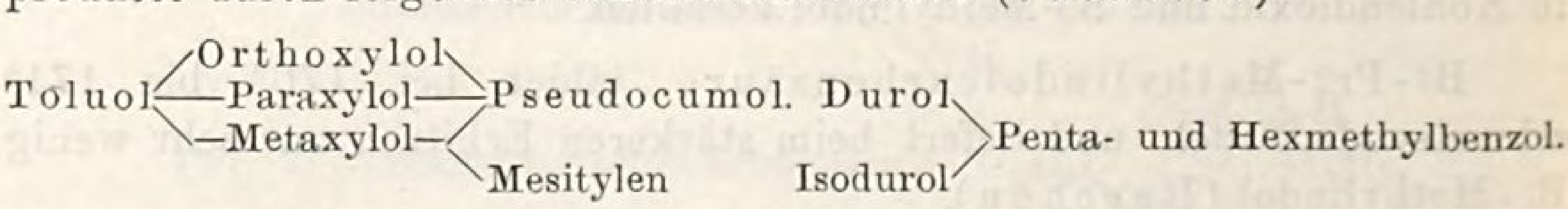
Laurolgruppe.

Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{16}$.

(666) Von diesen wurde zuerst das Amylbenzol von Fittig und Tollens synthetisch erhalten. Durch Destillation von Campher mit Zinkchlorid gewannen dann Fittig, Köbrich und Jilke, neben anderen Kohlenwasserstoffen, das mit Amylbenzol isomere Laurol, nach welchem wir die Gruppe benennen.

Pentamethylbenzol, $C_6H(CH_3)_5$.

Dasselbe wurde von Friedel und Crafts entdeckt, welche es, neben anderen methylirten Benzolen, durch Einwirkung von Methylchlorid auf Benzol und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten [1]). Wie schon früher erwähnt, liefert letzteres dabei zunächst Orthoxylol, neben wenig Paraxylol und noch weniger Metaxylol. Bei weiterer Methylirung gehen die Dimethylbenzole in Pseudocumol über, und Metaxylol liefert ausserdem noch etwas Mesitylen. Ersteres geht dann in Durol und letzteres in Isodurol über, welche beide schliesslich in Pentamethylbenzol und Hexmethylbenzol übergehen, die man daher auch leicht gewinnt, wenn man direct von dem Mesitylen ausgeht [2]). Die Methylirung des Benzols lässt sich daher mit Hervorhebung der Hauptproducte durch folgendes Schema ausdrücken (Jacobsen):



Pentamethylbenzol krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt bei 53° und siedet bei 229°.

[1]) Ann. chim. phys. [6] **1**, 459; Ador und Rilliet, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 329. [2]) Jacobsen, ibid. **14**, 2624; **20**, 896.

Brompentamethylbenzol, $C_6Br(CH_3)_5$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf den in Chloroform gelösten Kohlenwasserstoff; die Gegenwart einer Spur von Jod beschleunigt die Reaction. Es bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 163° und siedet bei 292°.

Pentamethylsulfonsäure, $C_6(SO_3H)(CH_3)_5$, entsteht nicht, wenn man den Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure zusammen schüttelt, sondern es bilden sich Hexmethylbenzol und Prehnitolsulfonsäure (§. 618). Man erhält sie aber, wenn man den Kohlenwasserstoff allmälig in kalt gehaltene Chlorsulfonsäure einträgt, wobei nebenbei auch das Sulfon entsteht. Das aus dem Product gewonnene Natriumsalz, $C_6(SO_3Na)(CH_3)_5$, krystallisirt in zu Krusten vereinigten Tafeln, die selbst in heissem Wasser nur mässig löslich sind. Schüttelt man es mit Schwefelsäure bis zur Lösung in Gegenwart von Petroleumäther, so hinterlässt dieser beim Verdampfen reines Pentamethylbenzol (vergl. §. 617).

Pentamethylbenzolsulfonchlorid, $C_6(SO_2Cl)(CH_3)_5$, krystallisirt aus warmem Weingeist in Blättchen und aus Aether in grossen, flachen, bei 82° schmelzenden Prismen.

Pentamethylbenzolsulfonamid, $C_6(SO_2.NH_2)(CH_3)_5$, scheidet sich aus heissem Alkohol in grossen, glänzenden, flachen Prismen aus, welche bei 186° schmelzen [1]).

Pentamethylphenol, $C_6(OH)(CH_3)_5$, erhielt Hofmann, indem er schwefelsaures Amidopentamethylbenzol mit einer Lösung von Kaliumnitrit übergoss und in einer Kältemischung verdünnte Schwefelsäure bis zur Lösung zusetzte. Es krystallisirt aus Weingeist in feinen Nadeln von charakteristischem Phenolgeruch, schmilzt bei 125°, siedet bei 267° und ist mit Wasserdampf flüchtig. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung und in Natronlauge löst es sich erst beim Erwärmen.

Pentamethylphenylmethyläther, $C_6(OCH_3)(CH_3)_5$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen, bei 63° bis 64° schmelzenden Nadeln.

Amidopentamethylbenzol, $C_6(NH_2)(CH_3)_5$, bildet sich beim Erhitzen von Dimethyl-α-pseudocumidin mit Methyljodid auf 240° bis 250°. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeit in grossen, weissen Nadeln, schmilzt bei 151° bis 152° und siedet bei 277° bis 278°.

	Schmelzpunkt
Methylamidopentamethylbenzol, $C_6(CH_3)_5NH(CH_3)$. . .	60° bis 61°
Dimethylamidopentamethylbenzol, $C_6(CH_3)_5N(CH_3)_2$. .	53° bis 54°
Acetamidopentamethylbenzol, $C_6(CH_3)_5NH(C_2H_3O)$. . .	213°

Diese Verbindungen krystallisiren in Nadeln; die dimethylirte Base verbindet sich nicht, selbst bei 170° mit Methyljodid.

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 896.

Pentamethylphenylcarbamin, $C_6(NC)(CH_3)_5$, wurde durch Erhitzen der Amidobase mit alkoholischem Natron und Chloroform erhalten und bildet farblose, bei 127° bis 128° schmelzende Krystalle, welche, obschon unerquicklich genug, doch nicht so überwältigend riechen, als die leichter flüchtigen Carbamine. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt, so verwandelt es sich unter Wärmeentwickelung in das isomere Nitril, $C_6(CN)(CH_3)_5$, welches aus Alkohol in bei 168° schmelzenden, schönen weissen Nadeln krystallisirt und bei 290° bis 292° siedet. Es ist nicht gelungen, dasselbe in das Amid oder die entsprechende Säure zu verwandeln; von Schwefelsäure wird es noch nicht bei 100° und von Salzsäure bei 180° angegriffen, während es bei 250° zum Theil verkohlt wird. Erhitzt man es mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 220° bis 230°, so wird es in Ammoniak, Kohlendioxid und Pentamethylbenzol gespalten; es verhält sich demnach dem Isoduridinderivat ähnlich (§. 617).

Pentamethylphenylthiocarbimid, $C_6(NCS)(CH_3)_5$, entsteht beim anhaltenden Erhitzen der Amidobase mit Schwefelkohlenstoff neben dem entsprechenden Thiocarbamid. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht das Senföl über, welches aus Weingeist in bei 86° schmelzenden Nadeln krystallisirt [1]).

Tetramethylcarbonsäure, $C_6H(CH_3)_4CO_2H$, entsteht durch Oxydation von Pentamethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure und krystallisirt aus Weingeist in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 165° schmelzen. Beim Erhitzen mit Aetzkalk liefert sie Prehnitol, wodurch ihre Constitution bestimmt ist [2]).

Trimethyldicarbonsäure, $C_6H(CH_3)_3(CO_2H)_2$, wurde durch Oxydation von Durylphenylketon, $C_6H(CH_3)_4CO.C_6H_5$, mit Kaliumpermanganat erhalten und krystallisirt aus Wasser in Nadeln, welche bei 210° schmelzen. Erhitzt man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Baryumchlorid, so bildet sich ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag von $C_6H(CH_3)_3(CO_2)_2Ba + H_2O$ [3]).

Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(CO_2H)_5 + 6H_2O$, bildet sich, wenn man fein gepulvertes Pentamethylbenzol mit einer Lösung von Kaliumpermanganat einige Monate in Berührung lässt. Sie bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als amorphe Masse zurück, welche beim Erhitzen erst das Wasser abgiebt, dann schmilzt und unter Verkohlung ein krystallinisches Sublimat giebt. Charakteristisch ist das Calciumsalz, $(C_{11}HO_{10})_2Ca$, welches nach längerem Stehen seiner Lösung in zu Kugeln gruppirten Nädelchen krystallisirt. In der mit Natron neutralisirten Lösung der Säure erzeugen die Salze der meisten anderen Metalle amorphe Niederschläge (Friedel und Crafts).

[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1821. [2]) Gottschalk, ibid. **20**, 3286. [3]) Ador u. Meyer, Jahresber. Chem. 1879, 562.

s-Methyldiäthylbenzol, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)_2$.

(667) Dasselbe erhielt Jacobsen durch Destillation eines Gemisches von Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure, wobei sich zugleich Mesitylen, Dimethyläthylbenzol und etwas Triäthylbenzol bilden. Es bildet auch einen Bestandtheil des kaukasischen Petroleums [1]) und ist eine bei 198° bis 200° siedende Flüssigkeit, welche bei 20° das specif. Gewicht 0,879 hat. Bei der Oxydation mit Salpetersäure lieferte es Uvitinsäure.

Tribrommethyldiäthylbenzol, $C_6Br_3(CH_3)(C_2H_5)_2$, krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen, bei 206° schmelzenden Nadeln [2]).

Diäthylbenzoësäure, $C_6H_3(C_2H_5)_2CO_2H$, bildet sich, neben Wasserstoff und Benzoësäure, wenn Diäthylcarbobenzoësäure, $C_{18}H_{18}O_2$, mit Aetzkali erhitzt wird und ist eine ölige Flüssigkeit, deren Silbersalz in Blättchen krystallisirt [3]).

Dimethylpropylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_2C_3H_7$.

(668) s-Dimethylpropylbenzol erhielt Jacobsen aus Aceton und Methylpropylketon; es siedet bei 210° und wird von Salpetersäure zu Mesitylensäure oxydirt [4]).

Laurol entsteht, neben niederen Homologen, bei der Destillation von Campher mit Zinkchlorid und siedet bei 188°.

Tribromlaurol, $C_6Br_3(CH_3)_2C_3H_7$, krystallisirt aus Weingeist in langen, prachtvollen Nadeln, welche bei 125° schmelzen [5]). Nach Montgolfier wäre Laurol isomer mit Cymol [6]), und nach Armstrong und Miller identisch mit Aethylorthoxylol [7]). Wie aber Reuter fand, ist es ein Gemisch von zwei Dimethylpropylbenzolen, welche mit Hülfe ihrer Sulfonsäuren sich leicht trennen lassen [8]).

α-Laurol ($C_3H_7 : CH_3 : CH_3 = 1:3:4$) siedet bei 190° bis 191°, wird von Salpetersäure zu Paraxylylsäure oxydirt und giebt Bromderivate, welche alle schön krystallisiren.

α-Laurolsulfonsäure, $C_6H_2(C_3H_7)(CH_3)_2SO_3H$, bildet schöne trikline Krystalle.

[1]) Markownikow, Ann. Chem. Pharm. 234, 107. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1430. [3]) Ann. Chem. Pharm. 184, 172. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1259. [5]) Fittig, Köbrich und Jilke, Ann. Chem. Pharm. 145, 129. [6]) Ann. chim. phys. [5] 14, 91. [7]) Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2255. [8]) Reuter, ibid. 16, 624.

Natriumlaurolsulfonat, $C_{11}H_{15}SO_3Na$, krystallisirt in grossen, durchsichtigen Blättern.

Baryumlaurolsulfonat, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 5H_2O$, bildet langgestreckte, sechseckige Krystalle.

α-Laurolsulfonamid, $C_{11}H_{15}SO_2.NH_2$, krystallisirt in schönen, langen, bei 127° schmelzenden Nadeln.

β-Laurol (1:2:4) siedet bei 184° bis 186° und wird von Salpetersäure zu Xylylsäure oxydirt. Seine Sulfonsäure ist flüssig und bildet leicht lösliche, amorphe Salze; das Sulfonamid wird erst nach wochenlangem Stehen fest.

Methylpropylbenzoësäure oder Cymolcarbonsäure, $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)CO_2H$ (1:4:3). Ihr Nitril entsteht bei der Destillation von Natriumcymolsulfonat mit Kaliumcyanid und geht beim Erhitzen mit weingeistigem Kali in das Amid über, aus dem man durch Erhitzen mit Salzsäure die Säure erhält, welche in feinen, bei 63° schmelzenden Nadeln krystallisirt [1]).

Propylorthotoluylsäure (1:4:2). Wenn man Carvacrylphosphat, $[C_3H_7(CH_3)C_6H_3]_3PO_4$, mit Kaliumcyanid erhitzt, so bildet sich das Nitril dieser Säure, welches eine aromatisch riechende, bei 244° bis 246° siedende Flüssigkeit ist. Die daraus gewonnene Säure krystallisirt aus verdünntem Weingeist in bei 75° schmelzenden Nadeln [2]).

Thymotinsäure, $C_6H_2(OH)C_3H_7(CH_3)CO_2H$ (2:1:4:3), entsteht, wenn man Kohlendioxid in ein Gemisch von Thymol und Natrium leitet und bildet kleine, seideglänzende Krystalle, die selbst in heissem Wasser schwer löslich sind, bei 123° (Kobek) schmelzen und mit Wasserdampf flüchtig sind. Mit Eisenchlorid giebt sie eine tiefblaue Färbung [3]).

Thymotid, $C_{11}H_{12}O_2$, entspricht dem Salicylid (§. 368) und entsteht, wenn man die Säure mit Phosphorpentoxid oder ihr Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid erhitzt und krystallisirt in bei 187° schmelzenden Nadeln [4]).

Parathymotinsäure (2:1:4:5). Der Aldehyd derselben entsteht beim Erhitzen von Thymol mit Natronlauge und Chloroform und krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem er sehr schwer löslich ist, in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 133° schmelzen. In ähnlicher Weise erhält man die Säure, indem man Tetrachlormethan statt Chloroform anwendet (§. 24). Sie krystallisirt aus verdünntem Weingeist in breiten, weissen Blättchen, schmilzt bei 157° und giebt mit Eisenchlorid keine Reaction [5]).

[1]) Paterno und Fileti, Gaz. chim. ital. 5, 30. [2]) Kreysler, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1714. [3]) Kolbe und Lautemann, Ann. Chem. Pharm. 115, 205. [4]) Naquet, Bull. soc. chim. 4, 92. [5]) Kobek, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2096.

Carvacrotinsäure (3 : 1 : 4 : 2) wurde durch Behandlung von Carvacrol mit Natrium und Kohlendioxid erhalten, und krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glatten Nadeln, welche bei 136⁰ schmelzen (Lustig) und leicht sublimiren. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blauviolette Färbung [1]).

Paracarvacrotinsäure (3 : 1 : 4 : 6). Der Aldehyd derselben entsteht beim Erwärmen von Carvacrol mit Chloroform und Natronlauge und ist eine schwere, ölige Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation zersetzt, aber mit Wasserdampf flüchtig ist. Er oxydirt leicht an der Luft, schneller durch eine kalte Lösung von Kaliumpermanganat.

Paracarvacrotinsäure krystallisirt aus heissem Wasser in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 80⁰ schmelzen, leicht sublimiren und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung geben [2]).

Cymenotinsäure (4 : 1 : 3 : 5) wurde durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid auf Metaisocymophenol (§. 637) erhalten. Sie ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in langen, feinen, bei 147⁰ schmelzenden Nadeln. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blauviolette Färbung [3]).

Methylbutylbenzole oder Butyltoluole.

(669) Metaisobutyltoluol, $C_6H_4(CH_3)CH_2 . CH(CH_3)_2$, wurde von Kelbe in der Harzessenz entdeckt [4]), und synthetisch durch Einwirkung von Isobutylbromid auf ein Gemisch von Toluol und Aluminiumchlorid erhalten [5]). Wahrscheinlich identisch damit ist das Butyltoluol, welches Goldschmidt durch Erhitzen von Isobutylalkohol mit Toluol und Chlorzink auf 300⁰ erhielt.

Aus der Harzessenz gewinnt man es, indem man den bei 190⁰ bis 200⁰ siedenden Theil in Sulfonsäuren verwandelt und daraus das reine Bleisalz darstellt, welches man durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt. Es ist eine stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 186⁰ bis 188⁰ siedet und von Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt wird.

Metaisobutyltoluolsulfamid, $C_6H_3(SO_2 . NH_2)(CH_3)C_4H_9$, krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 74⁰ bis 75⁰ schmelzen.

Isobutylorthokresol, $C_6H_3(OH)(CH_3)C_4H_9$, ist aus der folgenden Verbindung durch die Diazoreaction erhalten worden als dicke, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 235⁰ bis 237⁰ siedet.

[1]) Kekulé u. Fleischer, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1087. [2]) Lustig, ibid. **19**, 11. [3]) Jesurun, ibid. **19**, 1413. [4]) Kelbe, ibid. **14**, 1240; Renard, Ann. chim. phys. [6] **1**, 250. [5]) Kelbe u. Baur, ibid. **16**, 2559. [6]) Ibid. **15**, 1066.

a-Isobutylorthotoluidin, $C_6H_3(NH_2)CH_3 . C_4H_9$ (5 : 1 : 3), entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Orthotoluidin mit Isobutylalkohol auf 200⁰ bis 300⁰ und ist eine angenehm aromatisch riechende, bei 243⁰ siedende Flüssigkeit, welche, wenn man sie in ein Diazosalz verwandelt, und dieses mit Zinndichlorid erhitzt, in Metaisobutyltoluol übergeht [1]).

v-Isobutylorthotoluidin (2 : 1 : 3) bildet sich beim Erhitzen von Orthotoluidin mit Isobutylalkohol und Zinkchlorid auf 280⁰ [2]) und ist eine weniger angenehm riechende Flüssigkeit, als die vorhergehende Verbindung, siedet bei derselben Temperatur und wird durch die Diazoreaction ebenfalls in Metaisobutylbenzol übergeführt.

Beide Basen lassen sich aber leicht durch ihre Salze und andere Derivate unterscheiden. Ihre Constitution ergiebt sich daraus, dass die erstere ein Senföl bildet, welches, mit Kupfer erhitzt, das Nitril der Isobutylorthotoluylsäure, $C_6H_3(CH_3)(C_4H_9)CO_2H$, liefert und die daraus erhaltene Säure durch Oxydation in Trimellithsäure übergeht, und bei der obigen Reaction sich nur zwei isomere Amidobasen bilden können.

Paraisobutyltoluol findet sich ebenfalls in der Harzessenz und entsteht, neben der Metaverbindung, bei der Synthese mittelst Aluminiumbromids [3]). Es ist eine bei 176⁰ bis 178⁰ siedende, angenehm riechende Flüssigkeit.

Paraisobutyltoluolsulfamid krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, welche bei 113⁰ schmelzen.

Metaisobutylbenzoësäure, $(CH_3)_2C_2H_3 . C_6H_4 . CO_2H$, entsteht durch Oxydation von Metaisobutyltoluol mit verdünnter Salpetersäure, indem in diesem Falle nicht die längere Seitenkette angegriffen wird, was auffallend ist. Sie krystallisirt in langen, breiten Nadeln, welche bei 127⁰ schmelzen; erhitzt man sie mit Salpetersäure auf 170⁰ bis 200⁰, so entsteht Isophtalsäure (Kelbe und Pfeiffer).

Paraisobutylbenzoësäure, welche ebenso aus Paraisobutyltoluol entstheht, wurde zuerst von Pahl synthetisch erhalten, indem er Isobutylphenylsenföl durch Erhitzen mit Kupferpulver in Paraisobutylbenzonitril, $C_4H_9 . C_6H_4 . CN$, verwandelte, welches eine aromatisch riechende, bei 248⁰ siedende Flüssigkeit ist und beim Erhitzen mit weingeistigem Kali in die Säure übergeht [4]). Dasselbe entsteht auch beim Erhitzen von Isobutylformanilid, $C_4H_9 . C_6H_4N(COH)H$, mit Zinkstaub [5]), sowie bei der Destillation von Isobutylphenylphosphat mit Kaliumcyanid [6]). Paraisobutylbenzoësäure bildet Nadeln oder monokline, dem Kalkspath ähnliche Krystalle, welche bei 164⁰ schmelzen. Von Kaliumpermanganat, sowie beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 170⁰ bis 200⁰ wird sie zu Terephtalsäure oxydirt.

[1]) Effront, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2317. [2]) Erhardt, ibid. **17**, 419; Effront, loc. cit. [3]) Kelbe u. Pfeiffer, ibid. **19**, 1723. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1236. [5]) Gascorowski u. Merz, ibid. **18**, 1009. [6]) Kreysler, ibid. **18**, 1706.

Beide Säuren werden beim Erhitzen mit Kalk in Kohlendioxid und Isobutylbenzol gespalten.

Paraisobutylorthooxybenzolcarbonsäure, $(CH_3)_2C_2H_3.C_6H_3(OH)CO_2H$, ist mit Salicylsäure homolog und entsteht ähnlich derselben, wenn man die Natriumverbindung des Isobutylphenols mit Kohlendioxid erhitzt. Sie ist kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich, aus welchem sie in sehr feinen, langen, glänzend weissen Nadeln krystallisirt, die beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180^0 bis 190^0 wieder in Isobutylphenol und Kohlendioxid zerfallen. Ihre wässerige Lösung wird von Eisenchlorid tiefviolett gefärbt, und ihr Methylester krystallisirt aus Holzgeist in prachtvollen monoklinen Prismen, schmilzt bei 54^0 und siedet bei 266^0 [1]).

Parapropylphenylessigsäure oder Homocuminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)CH_2.CO_2H$, ist ein Derivat des noch unbekannten Propyläthylbenzols. Ihr Nitril entsteht beim Erhitzen von Cymylchlorid mit Kaliumcyanid und Alkohol und liefert beim Kochen mit Kalilauge die Säure, welche aus heissem Wasser in kleinen, bei 52^0 schmelzenden Nadeln krystallisirt [2]). Destillirt man sie mit Aetzkalk, so bildet sich gewöhnliches Cymol [3]).

Pentylbenzole.

(670) Pentylbenzol, $C_6H_5.C_5H_{11}$, wurde von Schramm durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzylbromid und Butylbromid erhalten. Es ist eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei $200{\cdot}5^0$ bis $201{\cdot}5^0$ siedet und bei 22^0 das specif. Gewicht 0·8602 hat [4]).

Phenylpentoxylsäure, $C_6H_5.C_4H_8.CO_2H$, bildet sich, wenn man Cinnamenylacrylsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH.CO_2H$, mit Eisessig, welcher mit Jodwasserstoff gesättigt ist, auf 160^0 erhitzt. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser, aus welchem sie beim Erkalten der heissen Lösung in bei 58^0 bis 59^0 schmelzenden Blättern krystallisirt [5]).

Piperhydronsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.C_4H_8.CO_2H$, entsteht beim fortgesetzten Erwärmen von β-Hydropiperinsäure (§. 680) mit Natriumamalgam und Wasser, wobei man die Flüssigkeit mit Salzsäure neutral halten muss. Sie wird auch so und, wie es scheint, leichter aus β-Bromhydropiperinsäure erhalten und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen, dünnen Tafeln, welche bei 96^0 schmelzen [6]).

[1]) v. Dobrzycki, Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 389. [2]) Rossi, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **1**, 139. [3]) Paternò, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, Ref. 109. [4]) Schramm, Ann. Chem. Pharm. **218**, 383. [5]) Baeyer und Jackson, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 122. [6]) Fittig und Buri, Ann. Chem. Pharm. **216**, 176.

Amylbenzol, $C_6H_5 . C_2H_4 . CH(CH_3)_2$, erhielten Fittig und Tollens, indem sie ein Gemisch von Amylbromid und Brombenzol, welches mit Benzol verdünnt war, mit Natrium behandelten [1]). Statt Benzol wendet man zweckmässiger Aether an (Schramm). Es bildet sich auch durch Einwirkung von Amylchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid [2]) und ist eine bei 193° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 12° das specif. Gewicht 0·859 hat.

Tribromamylbenzol, $C_6H_2Br_3 . C_5H_{11}$, krystallisirt in Nadeln, welche bei 140° schmelzen und in heissem Alkohol leicht löslich sind (Bigot und Fittig).

Amylphenol, $C_6H_4(OH)C_5H_{11}$, bildet sich beim Erhitzen von Phenol, Amylalkohol und Zinkchlorid auf 180° [3]) und krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist, in langen Nadeln, welche bei 92° bis 93° schmelzen. Es siedet bei 255° und liefert beim Erhitzen mit Holzgeist, Aethyljodid und Kali Amylphenylmethyläther, $C_6H_4(OCH_3)C_5H_{11}$, welcher eine bei 216° bis 217° siedende Flüssigkeit ist und von Chromsäure zu Anissäure oxydirt wird [4]).

Amylamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)C_5H_{11}$, erhielt Hofmann durch Erhitzen von salzsaurem Amylanilin auf 300° bis 340° [5]). Es entsteht auch, wenn man Amylalkohol mit Anilin und Zinkchlorid auf 270° erhitzt [6]), und ist eine bei 256° bis 258° siedende Flüssigkeit, welche durch die Diazoreaction in Amylphenol übergeht.

ω-Diäthyltoluol oder Diäthylphenylmethan, $C_6H_5 . CH(C_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzidendichlorid, $C_6H_5 . CHCl_2$ [7]) und Benzenyltrichlorid, $C_6H_5 . CCl_3$, wobei sich zugleich Aethylen bildet [8]). Man hat es auch durch Erhitzen von Diäthylhomophtalsäure, $C_6H_5 . C(C_2H_5)_2(CO_2H)_2$, mit Natronkalk erhalten [9]). Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 178° siedet.

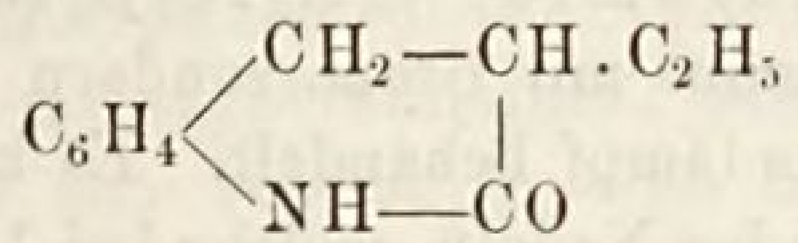
α-Aethyl-β-Phenylbuttersäure oder Benzylbuttersäure, $C_6H_5 . CH_2 . CH(C_2H_5)CO_2H$, ist eine ölige, bei 272° siedende Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Phenylangelicasäure (§. 681) entsteht [10]).

Benzyläthylphenylbutyrat, $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2.CH_2.C_6H_5$, bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf Benzylbutyrat (s. §. 261) und ist eine bei 330° bis 340° siedende Flüssigkeit [11]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **129**, 369; **131**, 313; Bigot und Fittig, ibid. **141**, 160. [2]) Friedel u. Crafts, Ann. chim. phys. [6] **1**, 454. [3]) Liebmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1842; **15**, 150. [4]) Kreysler, ibid. **18**, 1706. [5]) Ibid. **7**, 526. [6]) Merz und Weith, ibid. **14**, 2342; Calm, ibid. **15**, 1462. [7]) Lippmann und Luginin, Zeitschr. Chem. 1867, 674. [8]) Dafert, Monatsh. Chem. **4**, 153. [9]) Pulvermacher, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 2495. [10]) Baeyer u. Jackson, ibid. **13**, 115. [11]) Conrad und Hodgkinson, Ann. Chem. Pharm. **193**, 318.

Benzyläthylphenylisobutyrat, $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2.CH_2.C_6H_5$, ist ebenso aus Benzylisobutyrat erhalten worden; es siedet bei 285⁰ und wird beim Erhitzen mit Natronkalk auf 200⁰ in Toluol, Isobuttersäure und Benzoësäure gespalten [1]).

Aethylhydrocarbostyril, $C_{11}H_{14}NO$. Die Benzylbuttersäure giebt ein öliges Nitroproduct, welches durch Reduction in Aethylhydrocarbostyril übergeht (s. §. 561). Dasselbe bildet kleine, bei 87⁰ bis 88⁰ schmelzende Krystalle und hat folgende Constitution (Baeyer und Jackson):



Dimethyläthylphenylmethan, $C_6H_5.C(C_2H_5)(CH_3)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und tertiärem Amylchlorid oder Trimethyläthylen und ist eine bei 185⁰ bis 190⁰ siedende Flüssigkeit [2]).

Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{14}$, und Derivate.

(671) Butenylmethylbenzol, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$, welches auch Tolylbutylen genannt wird, bildet sich, neben Diallyl und Dixylyl, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Allyljodid und Metaxylylchlorid. Es ist eine aromatisch riechende, bei 195⁰ siedende Flüssigkeit, welche ein flüssiges Dibromid bildet [3]).

Paraisopropylstyrolen, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH{=}CH_2$, entsteht beim Erhitzen von Cumenylacrylsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$, sowie durch die Einwirkung von Soda auf Bromhydrocumenylacrylsäure und ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 203⁰ bis 204⁰ siedet, wobei eine ziemliche Menge von Paraisopropylmetastyrolen zurückbleibt [4]).

Paraisopropylstyrolenbromid, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CHBr.CH_2Br$, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Nadeln, welche bei 71⁰ schmelzen.

Paraisopropylmetastyrolen, $(C_{11}H_{14})n$, entsteht, wie oben angegeben, sowie auch beim längeren Erhitzen des Kohlenwasserstoffs auf 150⁰, und wenn er dem Licht ausgesetzt einen bis zwei Monate stehen bleibt. Wie Metastyrolen ist es eine glasartige Masse, welche beim starken Erhitzen wieder in Paraisopropylstyrolen übergeht.

Pentenylbenzol oder Phenylpentylen, $C_6H_5.CH{=}CH.C_3H_7$. Lässt man Bromdampf bei 150⁰ auf Pentylbenzol einwirken, so entsteht

[1]) Hodgkinson, Ann. Chem. Pharm. **201**, 66. [2]) Essner, Bull. Soc. chim. **36**, 212. [3]) Aronheim, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1789. [4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1877, **1**, 401; **2**, 663.

das Monobromid, $C_6H_5 . C_5H_{10}Br$, welches bei der Destillation in Bromwasserstoff und Petenylbenzol zerfällt. Dasselbe ist eine bei 210° bis 215° siedende Flüssigkeit.

Phenylpentenyldibromid, $C_6H_5 . C_5H_9Br_2$, bildet bei 53° bis bis 54° schmelzende Nadeln oder Blättchen [1]).

Amenylbenzol oder Phenylamylen, $C_6H_5 . CH{=}CH . CH(CH_3)_2$, erhielt Schramm in ähnlicher Weise aus Amylbenzol als eine bei 200·5° bis 201·5° siedende Flüssigkeit.

Phenylamylendibromid, $C_6H_5 . C_5H_9Br_2$, entsteht nicht nur durch Verbindung des Olefins mit Brom, sondern auch, wenn man Amylbenzol bei 150° mit Bromdampf behandelt. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in seideglänzenden Nadeln, welche bei 128° bis 129° schmelzen.

Phenylamylenglycol, $C_6H_5 . CH(OH)CH(OH)CH(CH_3)_2$, bildet sich, wenn man ein Gemisch von Benzaldehyd und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali oder Natriumamalgam behandelt und scheidet sich aus Benzol in Krystallen aus, welche aromatisch riechen und bei 81° bis 82° schmelzen [2]).

Phenyläthylpropylen, $C_6H_5 . CH(C_2H_5)CH{=}CH_2$. Wenn man Diäthylphenylmethan bei Siedehitze mit Brom behandelt, so entsteht die Verbindung $C_6H_5 . CH(C_2H_5)CHBr . CH_3$, eine ölige Flüssigkeit, deren Dampf die Augen heftig angreift und welche beim Kochen mit Wasser oder alkoholischem Kali in das Olefin übergeht, das eine stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit ist und bei 173° siedet, wobei es zum Theil in Diphenyläthylpropylen, $C_{22}H_{28}$, übergeht. Dasselbe siedet bei 208° bis 212° und verbindet sich nicht mit Brom, weshalb es wohl folgende Constitution hat [3]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C(C_2H_5)CH . CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \quad\;\; | \\ C_6H_5 . C(C_2H_5)CH . CH_2 \end{array}$$

Oxysäuren, $C_{11}H_{14}O_3$.

(672) Phenylpropylglycolsäure, $C_6H_4(C_3H_7)CH(OH)CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Cuminaldehyd [4]). Um sie darzustellen, verdünnt man den Aldehyd mit Aether, fügt die nöthige Menge gepulverten Kaliumcyanids zu und lässt nun, unter Eisabkühlung, die berechnete Menge rauchende Salzsäure zutropfen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das ölige Nitril zurück, welches beim Stehen mit rauchender Salzsäure in die Säure übergeht [5]), die aus Wasser in kleinen, weissen, bei 158° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

1) Schramm, Ann. Chem. Pharm. **218**, 392. 2) Fossek, Monatsh. Chem. **5**, 119. 3) Dafert, ibid. **4**, 616. 4) Raab, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 1148. 5) Plöchl, ibid. **14**, 1316.

Phenyloxypivalinsäure, $C_6H_5.CH(OH)C(CH_3)_2CO_2H$, erhält man durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumisobutyrat und Acetanhydrid oder Isobutyranhydrid und Kochen des aus Acetyl- oder Isobutyrylphenylpivalinsäure bestehenden Products mit Barytwasser. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, aus welchem sie in federförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei 134° schmelzen und bei 190° in Kohlendioxid, Wasser und Butenylbenzol zerfallen [1]).

Bei der Bildung der Zimmtsäure wurde erwähnt, dass derselben die der Phenylmilchsäure wahrscheinlich vorausgehe, letztere aber sofort Wasser abspalte. Die Richtigkeit dieser Ansicht findet eine Bestätigung in der Bildung der Phenyloxypivalinsäure, deren Constitution nicht gestattet, durch Abgabe von Wasser in eine der Zimmtsäure homologe Verbindung überzugehen.

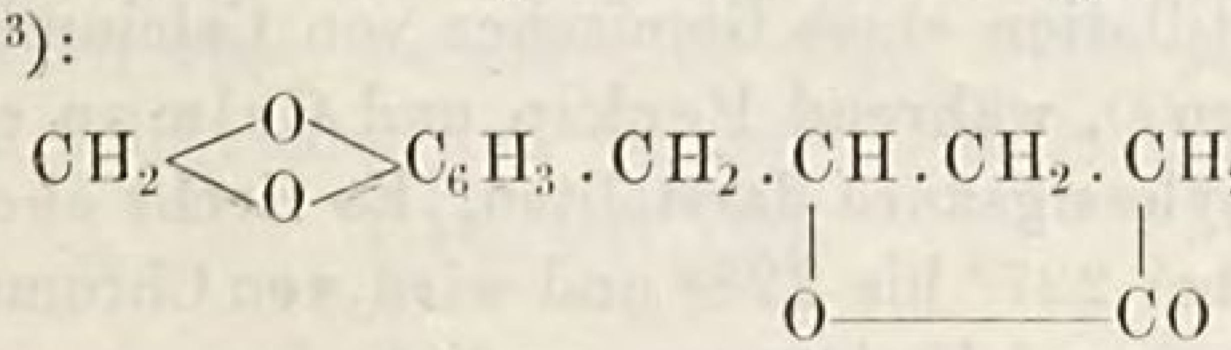
Benzyloxybuttersäure, $C_6H_5.CH_2{<}{}^{CH(OH)CH_3}_{CO_2H}$, entsteht durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Benzylacetessigester (§. 676). Sie krystallisirt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in dünnen Prismen, und beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung tritt zuerst milchige Trübung ein, welche sich zu einem Absatz haarförmiger Nadeln sammelt, die bei 152° bis 155° schmelzen [2]).

Oxypiperhydronsäure, $C_{12}H_{14}O_5$, entsteht leicht durch Zersetzung der Dibrompiperhydronsäure mit Alkalien:

$$CH_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H + H_2O =$$

$$CH_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH_2.C(OH){=}CH.CH_2.CO_2H + 2\,HBr.$$

Die so gebildete Oxysäure geht aber sofort, wie in ähnlichen Fällen, in Piperoketonsäure, $CH_2O_2.C_6H_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, über, welche aus heissem Wasser in langen, dünnen, bei 84° schmelzenden Nadeln krystallisirt; dass dieselbe kein alkoholisches Hydroxyl enthält, geht daraus hervor, dass ihr Aethyläther beim Erhitzen mit Acetanhydrid nicht angegriffen wird. Durch Erwärmen mit Natriumamalgam und Wasser geht sie in Oxypiperhydronsäure über, welche sich aus Aether oder warmem Wasser in glänzenden Krystallen ausscheidet, die bei 95° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser sich in Piperhydrolacton, $C_{12}H_{12}O_4$, verwandeln, welches sich auch beim Aufbewahren im Exsiccator bildet. Es ist eine wasserhelle, ölige, geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, welche folgende Constitution hat [3]):



[1]) Fittig und Jayne, Ann. Chem. Pharm. **216**, 115; Fittig und Ost, ibid. **227**, 61. [2]) Ehrlich, ibid. **187**, 26. [3]) Fittig und Weinstein, ibid. **227**, 32.

Dioxysäuren, $C_{11}H_{14}O$.

(673) Von diesen sind nur folgende Derivate bekannt:

α-β-Dioxypiperhydronsäure, $CH_2<^O_O>C_6H_3.CH_2.CH_2.CH(OH)CH(OH)CO_2H$, wurde durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf β-Hydropiperinsäure erhalten. Sie ist leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, krystallisirt in strahlenförmig vereinigten Nadeln, schmilzt bei 165° und geht bei weiterer Oxydation in Methylenhydrokaffeesäure über (§. 564).

β-γ-Dioxypiperhydronsäure, $CH_2<^O_O>C_6H_3.CH_2.CH(OH)CH(OH)CH_2.CO_2H$, entsteht durch Oxydation von α-Hydropiperinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und wird daraus durch Säuren als Oxypiperhydrolacton gefällt, welchem folgende Constitution zukommt:

$$CH_2<^O_O>C_6H_3.CH_2\begin{array}{l}/CH.CH(OH)CH_2\diagdown \\ \diagdown O\text{——}CO/\end{array}$$

Dasselbe ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und scheidet sich auf Zusatz von Ligroïn zu seiner Lösung in Chloroform in prachtvoll glänzenden, langen Nadeln ab, welche bei 104·5° schmelzen. Kühlt man seine Lösung in Kalilauge stark ab und setzt verdünnte Schwefelsäure zu, so scheidet sich die Dioxysäure in feinen, weissen Krystallen aus, welche man aus lauem Wasser umkrystallisiren kann, und die bei 123° schmelzen, wobei sie in Wasser und das Lacton zerfallen. Sie bildet Salze, welche gut krystallisiren und sehr beständig sind [1]).

Ketone, $C_{11}H_{14}O$.

(674) Phenylbutylketon, $C_6H_5.CO.C_4H_9$, bildet sich beim Kochen von Propylbenzoylessigester, $C_6H_5.CO.CH(C_3H_7)CO_2.C_2H_5$, mit alkoholischem Kali. Es ist eine ölige, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 236° bis 238° siedet [2]).

Phenylisobutylketon, $C_6H_5.CO.C_2H_4(CH_3)_2$, wurde von Popow durch Destillation eines Gemisches von Calciumbenzoat und Calciumvalerat erhalten [3]), während Perkin und Calman es aus dem Ester der Isopropylbenzoylessigsäure darstellten. Es riecht ebenfalls angenehm aromatisch, siedet bei 227° bis 228° und wird von Chromsäure zu Benzoësäure, Isobuttersäure und Essigsäure oxydirt.

[1]) Regel, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 414. [2]) Perkin und Calman, Journ. Chem. Soc. 1886, **1**, 161. [3]) Ann. Chem. Pharm. **162**, 153.

Xylyläthylketon, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Paraxylol und Propionylchlorid. Es ist eine stark lichtbrechende, aromatisch riechende und scharf bitter schmeckende Flüssigkeit, welche bei 237° bis 238° siedet.

Diketone, $C_{11}H_{12}O_2$.

(675) Phenylacetaceton, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$, bildet sich, wenn man Phenylacetylacetessigester, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, längere Zeit mit Wasser kocht und ist eine ölige, bei 266° bis 269° siedende Flüssigkeit, welche in heissem Wasser ziemlich löslich ist. Löst man es in verdünnter Natronlauge und setzt dann starke Lauge zu, so scheidet sich das Natriumsalz krystallinisch ab, während aus der ammoniakalischen Lösung Silbernitrat die Verbindung $C_{11}H_{11}AgO_2$ in weissen Flocken fällt, welche am Licht sich rasch violett färben [2].

Acetophenonaceton, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, entsteht, wenn man Acetophenonacetessigester, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)CO.CH_3$, mit verdünnten Alkalien kocht. Es ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt und wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist.

Acetophenonacetoxim, $C_{11}H_{12}O(NOH)$, bildet sich durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Diketon und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 122° bis 123° schmelzen und in Säuren wie in Alkalien löslich sind [3]. Erhitzt man das Keton mit Acetanhydrid, oder erwärmt man es mit rauchender Salzsäure, so entsteht Phenylmethylfurfuran, $C_{11}H_{10}O$, wobei das Keton wahrscheinlich zuerst in einen isomeren Alkohol übergeht und sich dann Wasser abspaltet:

$$\begin{array}{l} CH{=}C(OH).CH_3 \\ | \\ CH{=}C(OH).C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH{=}C.CH_3 \\ |\quad\quad >O \\ CH{=}C.C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Phenylmethylfurfuran krystallisirt aus Weingeist in langen, glänzenden Nadeln, welche schwach phenolartig riechen und bei 41° bis 42° schmelzen. Es siedet bei 235° bis 240° und wird weder von Hydroxylamin, noch von Acetylchlorid angegriffen [4]. Durch Einwirkung von Natrium auf seine alkoholische Lösung geht es in Phenylmethyltetramethylenoxid über, welches eine ölige, leicht bewegliche Flüssigkeit ist, die gegen 230° siedet und folgende Constitution hat:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH.CH_3 \\ |\quad\quad >O \\ CH_2\ \ CH.C_6H_5 \end{array}$$

1) Claus u. Fickert, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 3182. 2) Fischer u. Bülow, ibid. **18**, 2136. 3) Paal, ibid. **16**, 2865; **17**, 913. 4) Ibid. **17**, 2756.

Ketonsäuren.

(676) Benzylacetessigsäure, $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5)CO_2H$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Benzylchorid auf Natriumacetessigester und ist eine dickliche, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 276° siedet[1]).

Dimethylbenzoylessigsäure, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO_2H$, wurde durch Oxydation von Paraxylyläthylketon mit Kaliumpermanganat erhalten und ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich. Aus einem Gemisch von Petroleumäther und Chloroform in grossen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 132° schmelzen (Claus und Fickert).

Aethylbenzoylessigsäure, $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5)CO_2H$, erhielt Perkin, indem er 1·2 g Natrium in absolutem Alkohol löste, unter Abkühlung 10 g Benzoylessigester zufügte und mit 10 g Aethyljodid kochte. Der so erhaltene Ester wurde mit kaltem, alkoholischem Kali verseift und die Säure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Sie bildet Krystalle, welche bei 112° bis 115° unter geringer Zersetzung schmelzen und sich wie Acetessigester leicht in zwei Richtungen zersetzt (Bd. III, §. 622)[2]).

Der Aethylester ist eine stark lichtbrechende, aromatisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, welche unter dem Druck von 725 mm bei 231° bis 232° siedet und, wenn rein, auch unter dem gewöhnlichen Druck fast ohne Zersetzung destillirt[3]).

Benzoylacetonorthocarbonsäure, $CH_3.CO.C_2H_4.C_6H_4.CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Benzylacetessigestercarbonsäure, $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5)CH_2.C_6H_4.CO_2H$, mit Barytwasser und krystallisirt in feinen Nadeln, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und bei 114° schmelzen[4]).

Phenyllävulinsäure, $C_6H_5.CH(CH_2.CO.CH_3)CO_2H$, bildet sich beim Kochen der Ester der Phenylacetbernsteinsäure, $C_6H_5.CH(CH_3.CO.CH.CO_2H)CO_2H$, und krystallisirt aus heissem Wasser in gefiederten, zu Büscheln vereinigten Blättern, welche bei 126° schmelzen[5]).

Benzoyltrimethylencarbonsäure, $C_6H_5.CO.C_3H_4.CO_2H$. Der Aethylester derselben entsteht, wenn man Aethylbenzoylacetat zu einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol setzt und dann, unter Vermeidung von Erwärmung, Aethylenbromid zugiebt, worauf man im Wasserbade erhitzt:

[1]) Ehrlich, Ann. Chem. Pharm. **187**, 12; Conrad und Bischoff, ibid. **204**, 180. [2]) Perkin, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2130. [3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1885, **1**, 240. [4]) Bülow, Ann. Chem. Pharm. **236**, 192. [5]) Weltner, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 72; **18**, 790.

$$\begin{array}{l}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{array} + 2\,CNaH\left\langle\begin{array}{l}CO\,.\,C_6H_5\\ \\ CO_2\,.\,C_2H_5\end{array}\right. =$$

$$\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH_2\end{array}\!\!>C\left\langle\begin{array}{l}CO\,.\,C_6H_5\\ \\ CO_2\,.\,C_2H_5\end{array}\right. + CH_2\left\langle\begin{array}{l}CO\,.\,C_6H_5\\ \\ CO_2\,.\,C_2H_5\end{array}\right. + 2\,NaBr.$$

Das Rohproduct wird mit kaltem, alkoholischem Kali verseift und die Säure durch Schwefelsäure ausgeschieden, welche man zur Reinigung zuerst in das Natriumsalz überführt.

Benzoyltrimethylencarbonsäure ist wenig in Wasser löslich und krystallisirt aus Aether in prachtvollen monoklinen Prismen. Sie kann mit alkoholischem Kali gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden, und ihr Aethylester, welcher eine dicke, ölige Flüssigkeit ist, schwach aromatisch riecht und brennend schmeckt, siedet ohne Veränderung bei 280⁰ bis 283⁰.

Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 148⁰ bis 149⁰ und zerfällt, etwas höher erhitzt, vollständig in Kohlendioxid und Benzoyltrimethylen, $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH_2\end{array}\right.$.

Dasselbe ist eine ölige, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 239⁰ bis 239·5⁰ siedet und sich mit Hydroxylamin zu Benzoyltrimethylenoxim, $C_6H_5\,.\,C(NOH)C_3H_4$, vereinigt, das aus Aether in schönen Prismen krystallisirt, die bei 86⁰ bis 87⁰ schmelzen und sich nach längerer Zeit unter Bildung eines braunen Oels zersetzen [1]).

Benzoylacetessigsäure, $C_6H_5\,.\,COCH(CO_2H)CO\,.\,CH_3$. Diese Diketonsäure ist nur in Form ihres Aethylesters bekannt, welcher durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumacetessigester entsteht und eine dicke, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit ist, die sich bei der Destillation zersetzt [2]), und beim Kochen mit Wasser sich in Alkohol, Kohlendioxid, Essigsäure, Acetophenon und Benzoylaceton spaltet [3]).

Acetbenzalmalonsäure oder α-Acetzimmtsäure, $C_6H_5\,.\,CH{=}C(CO\,.\,CH_3)CO_2H$. Ihr Aethylester entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetessigester und Acetanhydrid. Derselbe destillirt als geruchlose, stark lichtbrechende, sehr dicke Flüssigkeit, welche manchmal sofort, bisweilen erst nach längerem Stehen zu einer grosskrystallinischen Masse erstarrt, die aus heissem Alkohol in stark glänzenden, durchsichtigen, vier- oder sechsseitigen, rhombischen Tafeln erstarrt. Er schmilzt bei 59⁰ bis 60⁰ und siedet unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung bei 295⁰ bis 297⁰.

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1885, **1**, 836. [2]) Bonné, Ann. Chem. Pharm. **187**, 1; James, ibid. **226**, 220. [3]) E. Fischer und Bülow, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2131.

Bringt man eine Spur in Schwefelsäure, so entsteht eine hellgelbe Lösung, welche beim Erwärmen in ein prachtvolles, undurchsichtiges Dunkelroth übergeht. Giesst man nun in Wasser, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab, welcher sich in Natronlauge mit schön violetter Farbe löst.

Der Ester entsteht auch, wenn man ein auf 0° abgekühltes Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigester mit Chlorwasserstoff sättigt. Hierbei entstehen zunächst zwei isomere Verbindungen, $C_{13}H_{15}ClO_3$, die sich bei der Destillation unter Abspaltung von Salzsäure zersetzen und durch Krystallisation aus siedendem Petroläther trennen lassen. Die eine krystallisirt in bei 40° bis 41° schmelzenden Prismen, und die andere bildet kleine Rhomboëder oder Täfelchen, welche bei 71° bis 72° schmelzen. Beide zersetzen sich auch an feuchter Luft. Ihre Bildung ist leicht verständlich. Es entsteht zunächst Benzidenchlorhydrat, welches auf den Ester einwirkt:

$$C_6H_5.CH\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} + CH_2\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{cases} =$$

$$C_6H_5.CHCl.CH\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{cases} + H_2O.$$

Indem sich nun Chlorwasserstoff abspaltet und sich wieder anlagert, entsteht die zweite Verbindung [1]):

$$C_6H_5.CH{=}C\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{cases} + HCl = C_6H_5.CH_2.CCl\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{cases}.$$

Zweibasische Säuren.

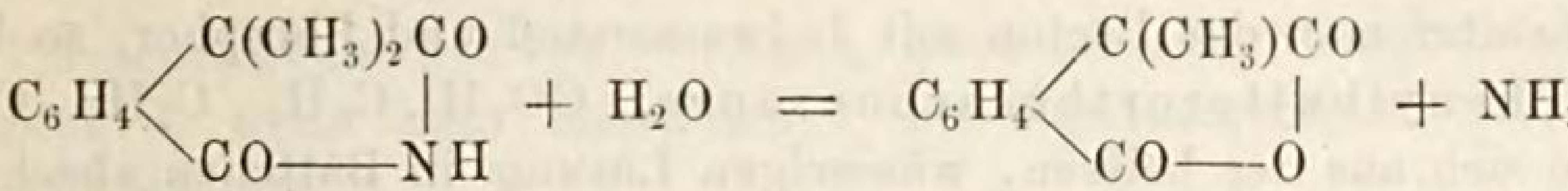
Dimethylhomophtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\C(CH_3)_2CO_2H\end{cases}$.

(677) Wenn man eine Lösung von Homophtalimid, Kali und Methyljodid in Holzgeist auf 100° erhitzt, so bildet sich Dimethylhomophtalimid, welches folgende Constitution hat (§. 553):

$$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2CO\\ \quad\quad\quad\quad | \\CO\text{——}NH\end{cases}.$$

Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in flachen, verzweigten Nadeln, welche bei 119° bis 120° schmelzen. Erhitzt man es mit rauchender Salzsäure auf 230°, so entsteht das Anhydrid der Dimethylhomophtalsäure:

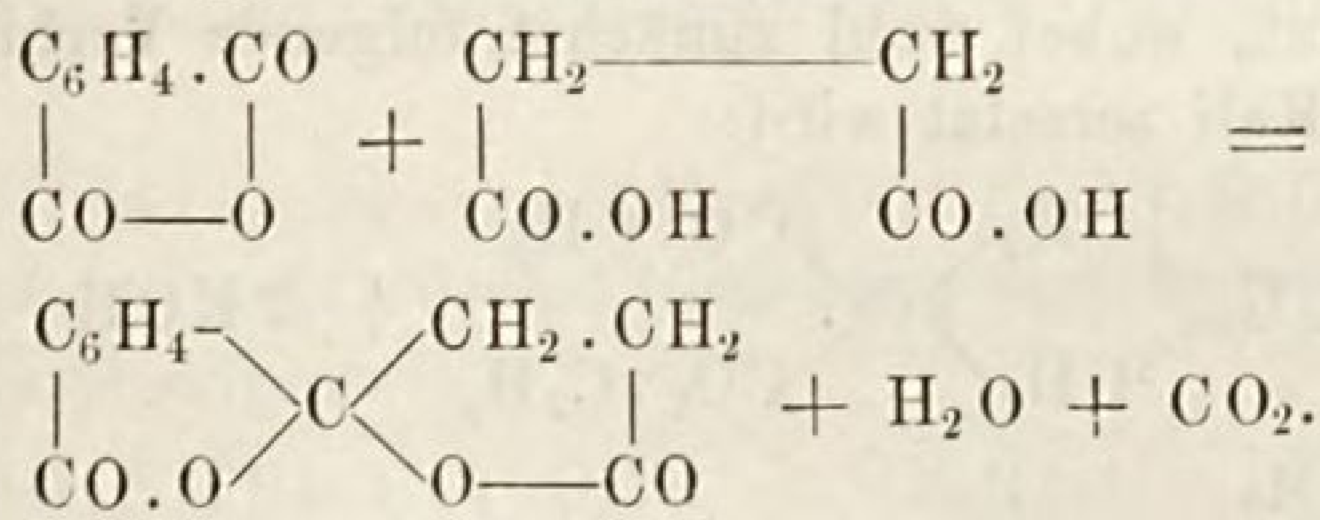
1) Claisen und Matthews, Ann. Chem. Pharm. 218, 176.



Dasselbe scheidet sich aus Weingeist in flachen, bei 82·5° bis 83° schmelzenden Krystallen ab, die sich langsam in Ammoniak lösen. Auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich Silberdimethylhomophtalat, $C_{11}H_{10}Ag_2O_4$, als schleimiger, beim Kochen pulverig werdender Niederschlag ab [1]).

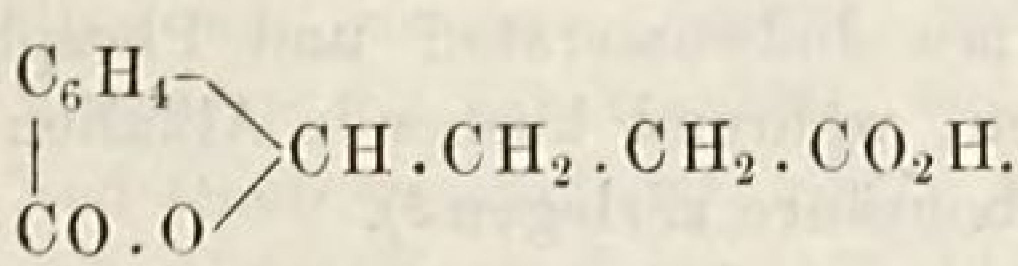
Methylbenzylmalonsäure, $C_6H_5 . CH_2 . C(CH_3)(CO_2H)_2$, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf eine Lösung von Natrium und Benzylmalonsäureester in absolutem Alkohol. Der so erhaltene Ester ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 300° siedet und von concentrirter Kalilauge verseift wird. Die aus dem Kaliumsalz durch Salzsäure abgeschiedene Säure bildet bei 135° schmelzende Krystalle, welche beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und Methylbenzylessigsäure zerfallen.

Benzoylpropionorthocarbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO_2H$. Wenn man Phtalanhydrid mit Bernsteinsäure und Natriumacetat erhitzt, so bildet sich das Doppellacton desselben:



Dasselbe krystallisirt aus Weingeist in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei 120° schmelzen. Kocht man sie mit Wasser, so entsteht die Säure, welche beim Eindampfen als Syrup zurückbleibt, der wohl die Zusammensetzung $CO_2H . C_6H_4 . C(OH)_2 . C_2H_4 . CO_2H$ hat, und beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in das Lacton übergeht. Nimmt man ihn aber in Aether auf und setzt Petroleumäther zu, so scheidet sich Benzoylpropionorthocarbonsäure in kleinen, glänzenden, sechsseitigen Prismen aus, welche bei 137° schmelzen.

Löst man sie in Natronlauge und setzt Natriumamalgam zu, so entsteht die Säure $CO_2H . C_6H_4 . CH(OH)C_2H_4 . CO_2H$, welche aber sofort durch Abspaltung von Wasser sich in Phtalidpropionsäure verwandelt:

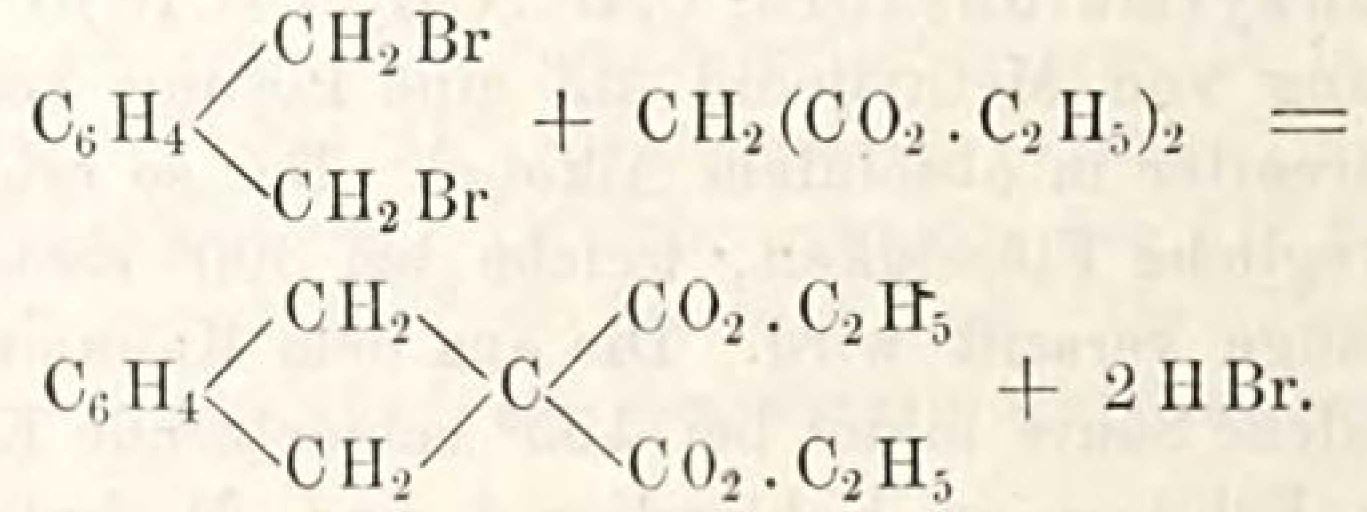


Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden, bei 121° schmelzenden Blättern [2]).

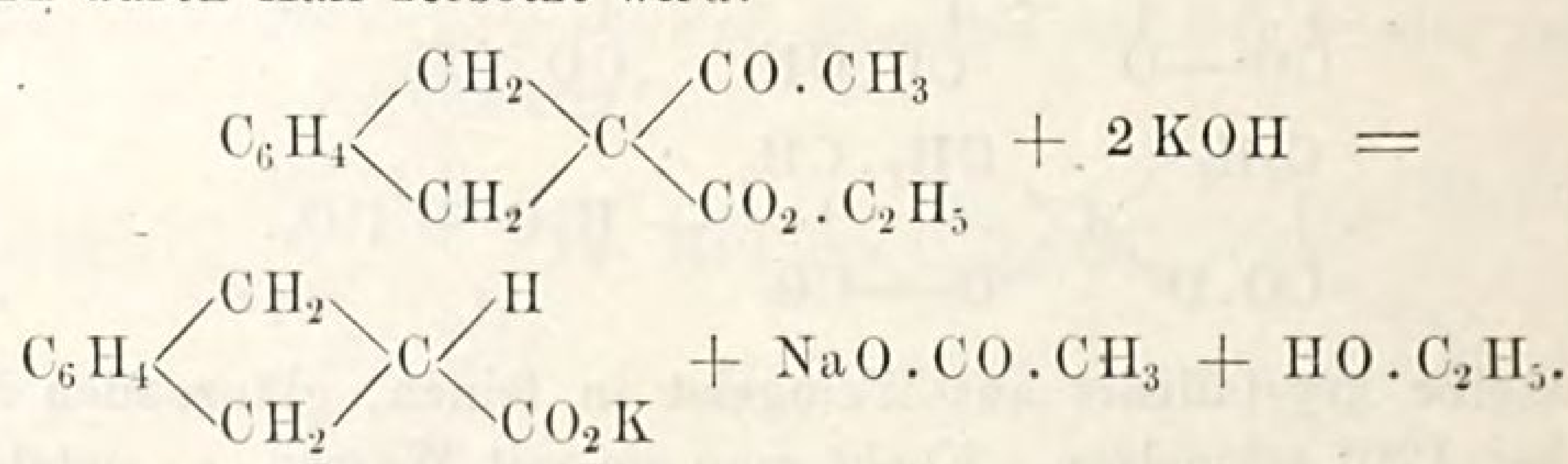
[1]) Gabriel, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2363. [2]) Roser, ibid. 17, 2770.

Erhitzt man das Lacton mit Jodwasserstoff und Phosphor, so bildet sich Phenylbutterorthocarbonsäure, $CO_2H \,.\, C_6H_4 \,.\, C_3H_6 \,.\, CO_2H$, welche sich aus der heissen, wässerigen Lösung in Bättchen abscheidet, die bei 138⁰ bis 139⁰ schmelzen [1]).

(678) Hydrindonaphtendicarbonsäure, $C_6H_4 \,.\, C_3H_4(CO_2H)_2$. Der Aethylester derselben entsteht durch die Einwirkung von Orthoxylylenbromid auf eine Lösung von Natrium und Malonsäureester in Alkohol:



Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirt aus Wasser in rhombischen Blättern oder Tafeln, welche bei 199⁰ schmelzen und wenige Grade höher in Kohlendioxid und Hydrindonaphtenmonocarbonsäure zerfallen [2]). Dieselbe entsteht auch, wenn man statt Malonsäureester sich des Acetoessigesters bedient, wobei wohl zunächst folgende Verbindung entsteht, die dann durch Kali zersetzt wird:



Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in zu Büschel vereinigten Nadeln, welche bei 130⁰ schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind. Von Kaliumpermanganat wird sie zu der Säure $C_6H_4(CO_2H)CO \,.\, CO_2H$ oxydirt, welche durch Reduction in Phtalidcarbonsäure übergeht (§. 553) [3]).

Phtalylpropionsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C{=}C(CH_3)OO_2H \\ \quad >O \\ CO \end{array}\right.$, entsteht beim Kochen von Phtalanhydrid mit Natriumpropionat und Propionanhydrid und krystallisirt aus Weingeist in bei 245⁰ bis 248⁰ schmelzenden Nadeln, die beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in Orthopropylbenzoësäure übergehen, während kochende Alkalien sie in Kohlendioxid und Propiophenoncarbonsäure zerlegen [4]).

[1]) Roser, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 3115. [2]) Baeyer und Perkin, ibid. **17**, 122. [3]) Scherke, ibid. **18**, 378; Perkin, Journ. Chem. Soc. 1888, **1**, 7. [4]) Gabriel und Michael, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1013.

Phenylparaconsäure, $C_{11}H_{10}O_4$, entsteht, neben etwas Isophenylcrotonsäure, wenn man Benzaldehyd mit Natriumsuccinat und Acetanhydrid erhitzt:

$$C_6H_5.CHO + \begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH<^{CO.OH}_{CH_2} \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad OH \qquad CO.OH \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH<^{CO.OH}_{CH_2} \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad O \text{———} CO \end{array} + H_2O.$$

Es bildet sich zunächst die zweibasische Phenylitamalsäure, welche aber sofort in Wasser und ihr Lacton, die Phenylparaconsäure zerfällt. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden Nadeln von der Formel $4\,C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$, welche bei 99° schmelzen, ihr Wasser abgeben und dann wieder bei 109° sich verflüssigen. Sie giebt mit kalten Alkalien Salze mit einem Aequivalent Metall, mit heissem aber bilden sich Salze der Phenylitamalsäure, aus welchen Salzsäure wieder Phenylparaconsäure abscheidet. Dieselbe zerfällt bei der trockenen Destillation in Kohlendioxid, Phenylisocrotonsäure, Phenylbutyrolacton und α-Naphtol [1]).

Benzoylbernsteinsäure, $C_6H_5.CO.CH(CO_2H)CH_2(CO_2H)$. Der Aethylester entsteht leicht durch Einwirkung von Aethylmonochloracetat auf Natriumbenzoylessigester:

$$C_6H_5.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 =$$

$$C_6H_5.CO.CH\begin{array}{l} / CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ \backslash CO_2.C_2H_5 \end{array} + NaCl.$$

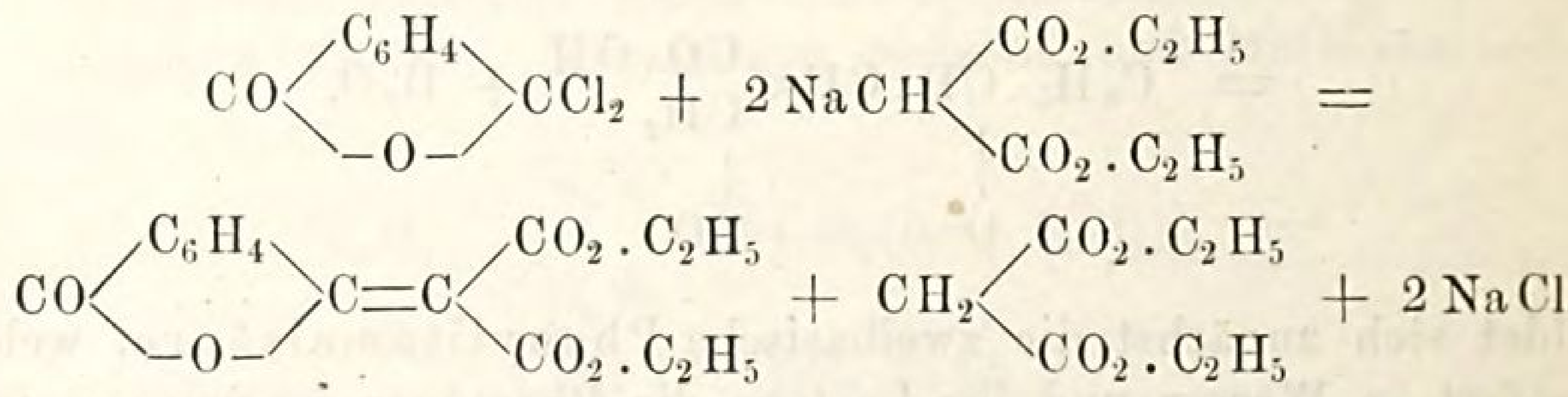
Er ist eine dicke, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unter dem Druck von 160 mm bei 260° bis 265° siedet, und in weingeistiger Lösung von Eisenchlorid schön bordeauxroth gefärbt wird. Kocht man ihn mit Barytwasser, so bilden sich Benzoësäure und Bernsteinsäure, während man beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxid und Benzoylpropionsäure erhält [2]).

Benzoylisobernsteinsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H)_2$. Ihr Aethylester wird durch Einwirkung von Benzoylmethylbromid auf Natriummalonsäureester erhalten und ist eine schwere, gelbe, ölige Flüssigkeit, aus der man durch Verseifen die Säure erhält, welche aus Wasser in zu Kugeln gruppirten Nädelchen krystallisirt, unter Aufschäumen bei 178° bis 179° schmilzt und wenig stärker erhitzt in Kohlendioxid und Benzoylpropionsäure zerfällt [3]).

1) Fittig und Jayne, Ann. Chem. Pharm. **216**, 97. 2) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1885, **1**, 272. 3) Knes u. Paal, Ber. deutsch chem. Ges. **18**, 3323.

Dreibasische Säuren.

(679) Benzylmalonorthocarbonsäure, $(CO_2H)_2CH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. Durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriummalonsäureester entsteht Phtalylmalonsäureester:



Er krystallisirt aus Aether in grossen, flächenreichen, triklinen Prismen, welche fast Diamantglanz zeigen und bei 74·5° schmelzen. Höchst charakteristisch ist seine Erstarrungsform, wenn er rein ist; schmilzt man eine kleine Menge auf einem Uhrglase, so fängt beim Erkalten die Flüssigkeit an einzelnen Punkten an zu erstarren und bildet Aggregate, welche den noch flüssigen Theil aufsaugen, und so sitzen schliesslich eine Anzahl, meist isolirter Körper von Gestalt der Seerosen oder Seeanemonen neben einander.

Von Alkalien wird der Ester in Malonsäure, Phtalsäure und Alkohol zersetzt, während beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure sich Diäthylbenzylmalonorthocarbonat bildet, aus welchem man durch Verseifen mit Kali die Benzylmalonorthocarbonsäure erhält. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, glänzenden, sehr spröden Prismen, welche bei 170° unter Entwickelung von Kohlendioxid schmelzen und sich bei 190° vollständig in dieses und Hydrozimmtcarbonsäure zersetzen.

Diäthylbenzylmalonorthocarbonat, $(CO_2.C_2H_5)_2CH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$, welches von Wislicenus als Benzylmalonsäureesterorthocarbonsäure bezeichnet wird, ist ausserordentlich leicht in Aether, reichlich in Weingeist und ziemlich in heissem Wasser löslich, aus welchem es in haardünnen, biegsamen Nadeln krystallisirt, welche bei 86° schmelzen. Es ist eine einbasische Säure; Aethyljodid wirkt lebhaft auf sein Silbersalz ein, unter Bildung von Triäthylbenzylmalonorthocarbonat, $(C_2H_5.CO_2)_2CH.CH_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$, welches eine dicke, farblose Flüssigkeit ist, die unter 45 mm Druck bei 250° siedet [1]).

Phenylcarboxylbernsteinsäure, $C_6H_5.CH(CO_2H)CH(CO_2H)_2$, entsteht durch Einwirkung von Aethylphenylchloracetat auf Natriummalonsäureester und Verseifen des Productes. Sie bildet leicht lösliche Krystalle und zerfällt beim Erhitzen in Phenylbernsteinsäure und Kohlendioxid [2]).

[1]) Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. **242**, 23. [2]) Spiegel, ibid. **219**, 32.

S ä u r e n, $C_6H_5.C_4H_6.CO_2H$.

(680) Phenylangelicasäure, $C_6H_5.CH{=}C{<}^{CH_2.CH_3}_{CO.OH}$, erhielt Perkin durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Butyranhydrid und Natriumbutyrat auf 180° [1]). Sie entsteht, wenn man Acetanhydrid anwendet und nicht über 100° erhitzt; bei höherer Temperatur bildet sich zugleich Zimmtsäure und zwar um so mehr, je stärker man erhitzt [2]) (s. §. 586).

Phenylangelicasäure ist in Wasser wenig löslich und scheidet sich aus Weingeist in derben, durchsichtigen Krystallen aus, welche bei 104° schmelzen. Ihr Chlorid ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche von Ammoniak in Phenylangelamid, $C_6H_5.CH{=}C(C_2H_5)CO.NH_2$, verwandelt wird, das aus heissem Weingeist in schönen, bei 128° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Cinnamenylpropionsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CH_2.CO_2H$, erhielt Perkin [3]), welcher sie Hydrocinnamenylacrylsäure nennt, durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Cinnamenylacrylsäure (§. 682). Aus der alkalischen Lösung wird sie von Salzsäure als Oel abgeschieden, das in einem Kältegemisch erstarrt und dann auch die flüssige Säure bei gewöhnlicher Temperatur zum Erstarren bringt, wobei sie in grossen Blättchen krystallisirt, welche bei 28° bis 29° schmelzen [4]). Sie vereinigt sich mit Brom und Bromwasserstoff; Natriumamalgam ist ohne Einwirkung, während beim Erhitzen mit Jodwasserstoff sich Phenylpentoylsäure bildet.

α-Hydropiperinsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH_2.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$, wurde von Foster erhalten, indem er Piperinsäure in Kalilauge löste und in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung Natriumamalgam eintrug und von Zeit zu Zeit Salzsäure zusetzte [5]). Sie wurde dann von Fittig in Gemeinschaft mit Mielk [6]), Remsen [7]) und Buri [8]) weiter untersucht. Letzterer erhielt dabei eine isomere Säure, welche früher nie beobachtet worden war und die sich nur bildet, wenn die Lösung stark alkalisch wird, weshalb man genügend Salzsäure zusetzen muss, so dass die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt, um die reine α-Säure zu erhalten, welche aus schön ausgebildeten, grossen Krystallen besteht, welche bei 78° schmelzen und schwer in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich sind. Von Natriumamalgam und Wasser wird sie nicht weiter verändert; dagegen verbindet sie sich mit Brom zu Dibrom-

1) Journ. Chem. Soc. 1877, **1**, 393. 2) Fittig u. Slocum, Ann. Chem. Pharm. **227**, 53. 3) Journ. Chem. Soc. 1877, **1**, 405. 4) Baeyer u. Jackson, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 122. 5) Ann. Chem. Pharm. **124**, 115. 6) Ibid. **152**, 56. 7) Ibid. **159**, 140. 8) Ibid. **216**, 171.

piperhydronsäure, $CH_2{=}O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CHBr . CHBr . CH_2 . CO_2H$, die sich aus Benzol in Krystallen abscheidet, welche bei 140° schmelzen[1]).

Kaliumpermanganat oxydirt α-Hydropiperinsäure zu Piperonal, Piperonylsäure und Oxypiperhydrolacton (§. 673).

β-Hydropiperinsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH_2.CH_2.CH{=}CH.CO_2H$, entsteht nicht nur, wie oben angegeben, sondern auch, wenn man die α-Säure mit Natronlauge längere Zeit erwärmt. Hierbei entsteht wohl zunächst eine Oxypiperhydronsäure analog der Bildung von Hydracrylsäure aus Acrylsäure, welche aber beim Abscheiden aus dem Natriumsalz wieder Wasser abspaltet, wobei eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet (Fittig und Weinstein):

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH(OH)CH_2 . CO_2H \; =$$
$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH{=}CH . CO_2H + H_2O.$$

Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 131° schmelzen, verbindet sich mit Wasserstoff zu Piperhydronsäure (§. 670), aber nicht mit Brom, welches substituirend wirkt. Von Kaliumpermanganat wird sie zu Dioxypiperhydronsäure oxydirt (§. 673).

Brom-β-Hydropiperinsäure, $CH_2O . C_6H_2Br . C_4H_6 . CO_2H$, krystallisirt aus Benzol in kleinen, gestreiften Blättchen, schmilzt bei 170° bis 171° und wird von Kaliumpermanganat zu Brommethylhydrokaffeesäure oxydirt.

Methylendioxyphenylangelicasäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 . CH{=}C(C_2H_5)CO_2H$, entsteht beim Kochen von Piperonal mit Butyranhydrid und Natriumacetat und krystallisirt aus Weingeist in langen, verfilzten Nadeln[2]).

Cumarine, $C_{11}H_{10}O_2$.

(681) Aethylcumarin, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH{=}C{-}C_2H_5\\ | \\ O{-}{-}CO\end{matrix}$, erhielt Perkin, welcher es Buttersäure-Cumarin nannte, durch Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd und Butyranhydrid. Es bildet monokline, wie Cumarin riechende Krystalle, schmilzt bei 70° bis 71°, siedet unter geringer Zersetzung bei 299° und geht beim Einkochen mit Kalilauge in Butyrocumarsäure, $C_6H_4(OH)CH{=}C(C_2H_5)CO_2H$, über, welche aus verdünntem Weingeist in flachen Prismen krystallisirt und unter Zersetzung bei 174° schmilzt[3]).

[1]) Fittig und Weinstein, Ann. Chem. Pharm. **227**, 33. [2]) Lorenz, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 785. [3]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 233; **150**, 84; Journ. Chem. Soc. 1881, **1**, 439.

Dimethylcumarin, $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ \quad\quad\quad\;\;|\\ O\text{------}CO\end{matrix}\right.$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Parakresol und Acetessigester und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, stark lichtbrechenden Nadeln, welche bei 148^0 schmelzen[1].

Dimethylcumarilsäure, $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C\text{—}CH_3\\ \\ O\end{matrix}\right\rangle C\text{—}CO_2H$, erhält man durch Einwirkung von heissem, weingeistigem Kali auf Bromdimethylcumarin (s. §. 603). Sie krystallisirt aus Weingeist in kurzen Prismen oder Tafeln, welche bei 224^0 bis 225^0 schmelzen. Ihr Aethylester ist analog dem der Methylcumarilsäure (§. 657) aus Parakresol und Aethylchloracetat erhalten worden, schmilzt bei 55^0 und siedet bei 298^0 bis 300^0[2].

Oxycumarine, $C_{11}H_{10}O_2$.

(682) Dimethylumbelliferon, $C_6H_3(OH)\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)=C.CH_3\\ \quad\quad\quad\quad\;|\\ O\text{------}CO\end{matrix}\right.$, erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Resorcin und Dimethylacetessigester. Es krystallisirt aus Holzgeist in Nadeln, welche ausserordentlich stark lichtbrechend sind und bei 256^0 schmelzen. Seine fast farblosen Lösungen in Schwefelsäure und Alkalien zeigen eine deutliche blaue Fluorescenz[3].

Homomethylumbelliferon, $CH_3.C_6H_2(OH)\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ \quad\quad\quad\;\;|\\ O\text{------}CO\end{matrix}\right.$, ist aus Orcin und Acetessigester erhalten worden und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, welche bei 248^0 bis 250^0 schmelzen und theilweise sublimiren. Seine gelben schwefelsauren oder alkalischen Lösungen besitzen keine Fluorescenz[4].

Säuren, $C_6H_5.C_4H_4.CO_2H$.

(683) Phenylbutinylcarbonsäure, $C_6H_5.CH=CH.CH=CH.CO_2H$, erhielt Perkin, welcher sie Cinnamenylacrylsäure nannte, durch Kochen von Cinnamaldehyd mit Natriumacetat und Acetanhydrid[5]. Erhitzt man ein Gemisch von Cinnamaldehyd, Malonsäure und Eisessig, so bildet sich Phenylbutindicarbonsäure, $C_6H_5.CH=CH.CH=C(CO_2H)_2$,

[1]) von Pechmann und Duisberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2119; von Pechmann und Cohen, ibid. 17, 2187. [2]) Hantzsch und Lang, ibid. 16, 1298. [3]) v. Pechmann u. Duisberg, ibid. 16, 2127. [4]) v. Pechmann und Cohen, ibid. 17, 2189; Cohen, Inaugur.-Dissert., München 1884. [5]) Journ. chem. soc. 1877, 1, 403.

die in Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen auf 210° in Kohlendioxid und Phenylbutinylcarbonsäure zerfällt [1]). Wenn man Aceton und Cinnamaldehyd mit verdünnter Natronlauge zusammenbringt, so entsteht Phenylbutinylmethylketon, welches in rhombischen, bei 68° schmelzenden Tafeln krystallisirt und beim Erwärmen mit einer alkalischen Natriumhypochloritlösung in Chloroform und die Säure zerfällt [2]):

$$C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.CH_3 + 3\,ClOH =$$
$$C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.OH + CHCl_3 + 2\,H_2O.$$

Sie krystallisirt aus Weingeist, oder besser aus Petroleumäther in dünnen Tafeln, welche bei 166° schmelzen.

Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, wurde von v. Babo und Keller entdeckt, welche fanden, dass das im Pfeffer enthaltene Piperin, welches eine schwache Base ist, beim Kochen mit weingeistigem Kali in Piperinsäure und das flüchtige, stark basische Piperidin zerfällt [3]), was, wie Strecker zeigte, nach folgender Gleichung vor sich geht [4]):

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + C_5H_{11}N.$$

Piperinsäure ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus heissem Weingeist in langen, gelblichen, verfilzten Nadeln, welche bei 216° bis 217° schmelzen und, etwas stärker erhitzt, unter theilweiser Zersetzung sublimiren [5]).

Ihre Constitution wurde nur sehr allmälig aufgeklärt. Strecker fand, dass sie einbasisch ist und beim Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure, Oxalsäure und Essigsäure zerfällt [6]), während Foster zeigte, dass sie sich mit Wasserstoff zu der ebenfalls einbasischen Hydropiperinsäure verbindet (§. 680). Fittig und Mielck wiesen dann nach, dass die zwei Sauerstoffatome, welche neben Carboxyl darin enthalten sind, weder als Hydroxyl, Methoxyl oder eine homologe Gruppe vorhanden sind. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde sie zu Piperonal und Piperonylsäure oxydirt, deren Untersuchung folgende Formeln wahrscheinlich machte:

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>CH_2 \\ \quad CHO \qquad\qquad C_6H_3\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>CH_2 \\ \quad CO_2H$$

Dieses wurde dann durch die künstliche Darstellung derselben bewiesen [7]).

Ferner wurde beobachtet, dass Piperinsäure sich mit vier Atomen Brom verbindet und ihr deshalb folgende Constitution zuertheilt:

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH{=}CH.CH{=}CH.CO_2H.$$

Seitdem aber die der α-Hydropiperinsäure ziemlich sicher aufgeklärt ist, muss dieselbe verworfen werden, und da man weiss, dass solche Säuren

1) Stuart, Journ. chem. soc. 1886, **1**, 365. 2) Diehl und Einhorn, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2320. 3) Jahresber. Chem. 1857, 413. 4) Ann. Chem. Pharm. **105**, 217. 5) Fittig und Mielck, ibid. **152**, 25. 6) Ibid. **118**, 250. 7) Fittig und Remsen, ibid. **159**, 129; **168**, 93.

sich um so leichter mit Wasserstoff verbinden, je mehr die doppelte Bindung dem Carboxyl genähert ist, wie auch die β-Hydropiperinsäure zeigt, ergiebt sich folgende Constitution als höchst wahrscheinlich:

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH_2.CH{=}C{=}CH.CO_2H.$$

Aethylpiperat, $(CH_2O_2)C_6H_3.C_4H_4.CO_2.C_2H_5$, entsteht beim Erhitzen von Piperinsäure mit Aethyljodid und Kali. Es krystallisirt aus Weingeist in gelblichen, grossen, durchsichtigen, prachtvoll glänzenden Blättern, welche bei 77⁰ bis 78⁰ schmelzen.

Tetrabrompiperhydronsäure, $(CH_2O_2)C_6H_3.C_4H_4Br_4.CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Piperinsäure in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und ist ein krystallinisches Pulver, welches unter heftiger Zersetzung bei 160^0 bis 165^0 schmilzt. Kocht man sie mit Wasser oder löst sie in kalter Sodalösung, so entsteht Dibrompiperinid, $C_{12}H_8Br_2O_4$, welches aus verdünntem Weingeist in glänzenden, bei 136^0 schmelzenden Prismen krystallisirt und beim Kochen mit Sodalösung in Bromoxypiperinid, $C_{12}H_9BrO_5$, übergeht, das sich aus Weingeist in monoklinen, bei 132^0 schmelzenden Krystallen ausscheidet und sich beim weiteren Kochen mit Alkalien, unter Bildung von Piperonal zersetzt [1]. Die Constitution dieser Verbindungen wird wohl durch folgende Formeln ausgedrückt:

Dibrompiperinid

$$\begin{array}{l} CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH_2.\overset{}{CH}.CBr{=}CBr \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\text{———}CO \end{array}$$

Bromoxypiperinid

$$\begin{array}{l} CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH_2.CH.CBr{=}C.OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\text{———}CO \end{array}$$

Indolderivate mit elf Atomen Kohlenstoff.

(684) Pr2, 3-Methyläthylindol, $C_6H_4{<}^{C-C_2H_5}_{NH}{>}C.CH_3$, entsteht durch Erhitzen von Methylpropylketonphenylhydrazin und ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 291^0 bis 293^0 siedet. Sein Pikrat krystallisirt aus Benzol in dunkelrothen, feinen Nadeln.

Acetylmethylketol entsteht beim Erhitzen von Methylketol mit Natriumacetat und Acetanhydrid ganz analog dem Pseudoacetylpyrrol (Bd. III, §. 960):

[1]) Fittig und Mielck, Ann. Chem. Pharm. **172**, 134.

$$C_6H_4\left\langle{CH \atop NH}\right\rangle C.CH_3 + O\left\langle{CO.CH_3 \atop CO.CH_3}\right. = C_6H_4\left\langle{C.CO.CH_3 \atop NH}\right\rangle C.CH_3 + HO.CO.CH_3.$$

Es krystallisirt aus Benzol in schönen, farblosen Nadeln, welche bei 195° bis 196° schmelzen und bildet eine Phenylhydrazinverbindung [1]).

Pr2, 3-Methylindolessigsäure, $C_6H_4\left\langle{C-CH_2.CO_2H \atop NH}\right\rangle C.CH_3$, ist aus Phenylhydrazinlävulinsäure erhalten worden und ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Aus Aceton scheidet sie sich in prachtvollen, flächenreichen Krystallen ab, welche bei 195° bis 200° unter lebhafter Entwicklung von Kohlendioxid schmelzen und beim stärkeren Erhitzen vollständig in dieses und Pr2, 3-Dimethylindol zerfallen (§. 665). Sie giebt die Fichtenspanreaction nicht, bildet aber ein in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat.

Pr1ⁿ, 2, 3-Dimethylindolessigsäure, $C_6H_4\left\langle{C-CH_2.CO_2H \atop N.CH_3}\right\rangle C.CH_3$, wurde aus Methylphenylhydrazin und Lävulinsäure erhalten und krystallisirt in feinen, farblosen Blättchen, welche gegen 180° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und Pr1ⁿ, 2, 3-Trimethylindol zerfallen. Ihr Pikrat bildet rothe, federfahnenähnliche Aggregate [2]).

[1]) Jackson, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 879; E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. **242**, 378. [2]) Degen, ibid. **236**, 151.

Mellitholgruppe.

(685) Von den Verbindungen derselben war die Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$, zuerst bekannt, weshalb der entsprechende Kohlenwasserstoff Mellithol genannt wird.

Kohlenwasserstoffe, $C_{12}H_{18}$ und Derivate.

Hexmethylbenzol oder Mellithol, $C_6(CH_3)_6$.

Dasselbe wurde zuerst von Hofmann, neben anderen Producten, beim Erhitzen vom Trimethylphenylammoniumjodid auf 330⁰ erhalten [1]). Wie er fand, bildet es sich auch, wenn man salzsaures Xylidin mit Holzgeist auf 250⁰ bis 300⁰ erhitzt [2]). Lebel und Greene erhielten es in kleiner Menge, neben anderen Producten, als sie Holzgeist mit Zinkchlorid stark erhitzten, und letzterer stellte es auch so aus Aceton dar [3]). In grösserer Menge wurde es von Crafts und Friedel durch Einwirkung von Methylchlorid auf ein Gemisch von Aluminiumchlorid und Benzol oder Toluol erhalten [4]). Interessant ist, dass Crotonylen, $CH_3 . C \equiv C . CH_3$, sich, wenn man es mit Schwefelsäure schüttelt, zu Hexmethylbenzol polymerisirt [5]). Seine Bildung aus Durol wurde schon früher erwähnt (§. 666). Eigenthümlich ist, dass, wenn man Methylchlorid in ein erwärmtes Gemisch von Orthodichlorbenzol leitet, sich ebenfalls Mellithol, neben Trichlormesitylen bildet, indem wahrscheinlich Chlor durch den Rest des Aluminiumchlorids zunächst ersetzt wird und dasselbe dann substituirend auf Mesitylen wirkt [6]).

Mellithol ist leicht in heissem Weingeist löslich und krystallisirt in flachen Prismen oder rhombischen Tafeln, schmilzt bei 164⁰, siedet bei 264⁰ und da es keine Sulfonsäure bildet, löst es sich nicht in Schwefel-

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 720. 2) Ibid. 13, 1729. 3) Compt. rend. 86, 260 und 930. 4) Ann. chim. phys. [6] 1, 459. 5) Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2073. 6) Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [6] 10, 411.

säure, weshalb man es leicht von Pentamethylbenzol trennen kann. Erhitzt man es mit Aluminiumchlorid auf 200°, so entstehen Pentamethylbenzol, Durol, Isodurol, Mesitylen, Pseudocumol, Metaxylol und sehr geringe Mengen von Toluol und Benzol, welche sich reichlicher bilden, wenn man Hexmethylbenzol mit Aluminiumchlorid im Chlorwasserstoffstrom erhitzt [1]).

Mit Pikrinsäure bildet es die Verbindung $C_6(CH_3)_6 + C_6H_3(NO_2)_3O$, welche in goldgelben, bei 168° bis 169° schmelzenden Blättern krystallisirt.

Mellithonhexchlorid oder Hexchlormellithol, $C_6(CH_2Cl)_6$, bildet sich beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit Phosphorpentachlorid in flachen, hexagonalen Krystallen, welche bei 269° unter theilweiser Sublimation schmelzen. Kocht man es mit sehr verdünnter Natronlauge, so wird das Chlor langsam ausgeschieden und es entsteht ein bei 180° schmelzender Körper, dessen wässerige Lösung sehr bitter schmeckt. Neben Hexchlormellithol entsteht eine isomere Verbindung, die bei 147° schmilzt und wahrscheinlich die Formel $C_6(CH_3)_2(CH_2Cl)_3CCl_3$ hat [2]).

Mellithonhexbromid oder Hexbromhexmethylbenzol, $C_6(CH_2Br)_6$, entsteht, wenn man Mellithol mit Brom und etwas Wasser auf 115° bis 120° erhitzt und ist in den meisten Lösungsmitteln nicht oder nur wenig löslich, am meisten noch in Aethylenbromid, aus welchem es in rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei 255° schmelzen [3]).

Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$.

(686) Dieselbe wurde 1799 von Klaproth entdeckt, welcher sie durch längeres Kochen von Honigstein mit Wasser erhielt und Honigsteinsäure nannte. Er verglich sie mit den Pflanzensäuren, konnte aber zu der Zeit natürlich sie nicht näher erforschen; aber wir verdanken ihm einen Versuch, der einem späteren Forscher den Weg dazu zeigte.

Er unterwarf nämlich den Honigstein, welcher das Aluminiumsalz ist und in Braunkohlenlagern vorkommt, der trockenen Destillation und erhielt, neben Kohlensäure und einem Gas, welches jedenfalls Kohlenoxid war, eine grosse Menge Wasser, das einen sanften blumenartigen Wohlgeruch und zugleich den der bitteren Mandeln besass und einen Tropfen Oel, welcher ebenso aber schwächer roch.

Die Honigsteinsäure (*acide mellitique*) wurde dann auch von Vauquelin untersucht; aber Wöhler zeigte, dass derselbe das saure Kalisalz für die Säure hielt, während Klaproth's Säure mit Thonerde verunreinigt war. Er stellte die reine Verbindung dar und fand, dass sie

[1]) Jacobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 338. [2]) Colson, Bull. soc. chim. 46, 197. [3]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1729; Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [6] 1, 468.

sich beim Erhitzen zersetzt und ein krystallinisches Sublimat liefert, ohne wie andere organische Säuren einen brenzlichen Geruch zu verbreiten. Von Schwefelsäure und Salpetersäure werde sie nicht angegriffen, sei aber sonst der Oxalsäure ähnlich. Nach ihm enthält der Honigstein eine Spur eines eigenen, wie es scheint, harzartigen Stoffes, wie auch Klaproth bemerkt, der die Ursache des aromatischen Geruches beim Verbrennen des Honigsteins ist und der von diesem in alle Salze mit übergeht [1]).

Liebig und Wöhler fanden für die Honigsteinsäure die Formel $C_4H_2O_4$ und glaubten, sie sei möglicherweise aus Bernsteinsäure, die auch in Braunkohlen vorkommt, entstanden. Ja sie machten sogar den für jene Zeit kühnen Versuch, die Bernsteinsäure durch Einwirkung von Chlor in Honigsteinsäure zu verwandeln [2]):

$$C_4H_6O_4 + 4\,Cl = C_4H_2O_4 + 4\,HCl.$$

Erdmann, welcher fand, dass die Mellithsäure beim Erhitzen in Pyromellithsäure übergeht, beobachtete, dass beim Glühen der mellithsauren Salze sich ein eigenthümlich gewürzhafter, an Cumarin und Spiräaöl erinnernder Geruch entwickelt. Er destillirte deshalb eine grössere Menge des Kupfersalzes und erhielt eine nach Bittermandelöl oder Zimmtöl riechende Flüssigkeit, neben einem festen Körper, und verglich diese Producte mit denen, welche Ettling und Stenhouse bei der Destillation von benzoësaurem und salicylsaurem Kupfer erhalten hatten. Als er mellithsauren Kalk destillirte, bildete sich nur eine kleine Menge eines riechenden Dampfes.

Bei der Analyse der oben erwähnten Körper fand er, dass sie Wasserstoff enthalten; da aber dieses Element in den trockenen, wasserfreien Mellithaten nicht enthalten ist, so erfolgt bei der Destillation derselben, welche schwer wasserfrei zu erhalten sind, „eine Zersetzung, an welcher sowohl die Elemente der Mellithsäure als die des Wassers theilnehmen" [3]).

Bei der Zersetzung der Mellithsäure durch Hitze bilden sich demnach offenbar aromatische Substanzen, welche Erdmann nur in kleiner Menge erhielt, weil Wasserstoff fehlte, weshalb Baeyer die Säure mit Natronkalk destillirte und so eine reichliche Menge Benzol erhielt. Er sagt darüber:

„Nach der damals allgemein angenommenen Formel $C_4H_2O_4$ musste ich das Auftreten von Acetylen erwarten, ebenso wie durch Glühen von Bernsteinsäure mit Kalk Aethylwasserstoff erhalten wird:

$$C_4H_6O_4 = C_2H_6 + 2\,CO_2$$
$$C_4H_2O_4' = C_2H_2 + 2\,CO_2.$$

„Als ich daher Benzol bekam, dachte ich zuerst, es sei in der hohen Temperatur eine Condensation des Acetylens eingetreten, wie sie Berthelot kurze Zeit vorher beim längeren Glühen dieses Gases beobachtet hatte.

[1]) Pogg. Ann. 7, 325. [2]) Ibid. 18, 161. [3]) Journ. prakt. Chem. 52, 432.

Wenn dieses der Fall gewesen wäre, so hätte die Mellithsäure bei der Reduction entweder ein Isomeres der Fumarsäure oder Bernsteinsäure liefern müssen:

$$C_4H_2O_4 + H_2 = C_4H_4O_4$$
$$C_4H_2O_4 + H_4 = C_4H_6O_4.$$

„Als die Mellithsäure mit Natriumamalgam behandelt wurde, entstand aber eine Säure, welche sich in der Hitze nicht verflüchtigte, sondern wie Zucker verkohlte und dabei auch einen Geruch nach verbranntem Zucker entwickelte. Die Mellithsäure muss daher eine viel complicirtere Zusammensetzung besitzen, und es wurde wahrscheinlich, dass die Producte ihrer Zersetzung mit Natronkalk nicht in Folge einer Condensation entstanden, sondern dass sie Bruchstücke eines einzigen Molecüls seien. Nach dieser Annahme ist die einfachste Formel der Mellithsäure $C_{12}O_{12}H_6$, sie ist ein Benzol, in welchem alle Wasserstoffe durch die Gruppe Carboxyl, CO.OH, ersetzt sind.

Sie tritt durch die Formel $C_6(CO_2H)_6$ an die Seite der Benzoësäure, und ihre Zersetzung durch glühenden Kalk entspricht durchaus dem Zerfallen der Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure:

$$C_6H_5(CO_2H) = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_6 + 6\,CO_2.$$

Sie ist ferner das Endglied einer Reihe von Säuren, von denen schon mehrere bekannt sind, der sogenannten aromatischen Säuren, die durch Eintritt von einem oder mehreren Carboxylen an der Stelle eines Wasserstoffs im Benzol entstehen“ [1]).

Der Weg zur Untersuchung der Mellithsäure war ihm nun angedeutet; indem man nach und nach Kohlendioxid abspaltet, muss man alle diese Säuren, die wir schon früher beschrieben haben, erhalten, was ihm auch mit Ausnahme der Benzolpentacarbonsäure gelang.

Die Beobachtungen der früheren Forscher waren jetzt auch vollständig aufgeklärt. Baeyer wiederholte Klaproth's Versuch und sagt, man könne sich leicht überzeugen, dass der Geruch mit dem des Benzols übereinstimmt, welches man durch Destillation von Benzoësäure mit Kalk erhält und dem Bittermandelöl, Diphenyl und wahrscheinlich andere Körper beigemischt sind. Ebenso bestanden die Producte, welche Erdmann erhielt, aus Gemische von Benzol mit Aldehyden oder Ketonen, welche sich nicht bilden können, wenn man vollständig wasserfreie mellithsaure Salze anwendet, da diese folgende Zersetzung erleiden:

$$C_{12}O_{12}Cu_3 = 3\,Cu + 12\,CO$$
$$C_{12}O_{12}Ca_3 = 3\,CaCO_3 + 3\,CO + 6\,C$$
$$C_{12}O_{12}Al_2 = Al_2O_3 + 9\,CO + 3\,C.$$

Sehr merkwürdig ist die Bildung der Mellithsäure aus Holzkohle oder anderer Arten von amorphem Kohlenstoff, welche Schulze ent-

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 1.

deckte. Oxydirt man diese mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat, so erhält man, neben anderen Producten, reichlich Oxalsäure und Mellithsäure [1]), welche sich auch in kleiner Menge, neben Hydromellithsäure und Pyromellithsäure bildet, wenn man mittelst Kohlenpolen den elektrischen Strom durch eine Kalilösung leitet [2]), wonach es erscheint, als ob im amorphen Kohlenstoffe der Benzolkern enthalten sei. Vielleicht ist die Mellithsäure durch Oxydation von Braunkohle entstanden. Friedel und Crafts erhielten sie durch Oxydation von Hexmethylbenzol mit alkalischem Kaliumpermanganat.

Um Mellithsäure darzustellen, übergoss Wöhler den feingepulverten Honigstein mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat, wobei Kohlendioxid in Strömen entwich, kochte dann bis das überschüssige Ammoniak verjagt war, filtrirte die Thonerde ab und liess das Ammoniummellithat krystallisiren. Das reine Salz wurde in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Erdmann und Marchand enthält der Bleiniederschlag stets Ammoniak, und um eine ganz ammoniakfreie Säure zu erhalten ist es nöthig, das Ammoniumsalz mit Barytwasser zu kochen und das Baryumsalz mit Schwefelsäure zu zerlegen [3]). Hat man keinen reinen, sondern nur schwarzen, erdigen Honigstein zur Verfügung, so digerirt man ihn längere Zeit mit concentrirtem Ammoniak bei gelinder Wärme, erhitzt zum Kochen, filtrirt, dampft das dunkelgefärbte Filtrat ein und erhitzt den Rückstand mehrere Stunden auf 120° bis 130°. Kochendes Wasser zieht nun reines saures Ammoniummellithat aus, das man nach Wöhler's Methode weiter verarbeitet [4]).

Mellithsäure schmeckt stark sauer, ist in Wasser äusserst löslich und bleibt beim Eindampfen als undeutlich krystallinisches Pulver zurück. Sie löst sich auch leicht in Weingeist und krystallisirt beim Verdunsten in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln. Von kochender Schwefelsäure, concentrirter Salpetersäure, Chlor, Brom oder Jodwasserstoff wird sie nicht angegriffen. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Kohlendioxid und Pyromellithsäure, $C_6H_2(CO_2H)_4$ (§. 623), und erhitzt man sie mit Glycerin, so entsteht Trimesinsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$.

(687) Ihre Salze sind hauptsächlich von Erdmann und Marchand, sowie von Kamrodt [5]) untersucht worden. Die Constitution derselben, die, da Mellithsäure sechsbasisch ist, sehr zahlreich sind, wurde erst von Baeyer aufgeklärt.

Normales Kaliummellithat, $C_{12}O_{12}K_6 + 9H_2O$, bildet grosse, rhombische Krystalle, welche leicht verwittern. Das saure Salz, $C_{12}O_{12}H_3K_3 + 6H_2O$, krystallisirt in grossen, rhombischen Prismen, die in gelinder Wärme Wasser verlieren und milchweiss werden. Als Wöhler

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 802 und 806. [2]) Bartoli u. Papasogli, Gaz. chim. ital. 13, 37. [3]) Journ. prakt. Chem. 43, 129. [4]) Claus, Ber. deutsch. chem. 10, 560. [5]) Ann. Chem. Pharm. 81, 164.

die Lösung des normalen Salzes mit Salpetersäure versetzte, erhielt er einen dem Weinstein ähnlichen Niederschlag, den er für das saure Salz hielt, dessen nähere Untersuchung aber zeigte, dass es aus dem Doppelsalze $C_{12}O_{12}H_3K_3 + NO_3K$ besteht, welches aus heissem Wasser in unregelmässigen, sechsseitigen Prismen krystallisirt.

Normales Ammoniummellithat, $C_{12}O_{12}(NH_4)_6 + 9H_2O$, ist mit dem Kaliumsalz isomorph, und das saure Salz, $C_{12}O_{12}H_4(NH_4)_2 + 4H_2O$, krystallisirt in geraden, rhombischen Prismen.

Baryummellithat, $C_{12}O_{12}Ba_3 + 3H_2O$, fällt, wenn man verdünnte Lösungen von Ammoniummellithat und reinem Baryumsalz mischt, in feinen Nadeln aus und bildet nach dem Trocknen eine blätterige, silberglänzende, in Wasser sehr wenig lösliche Masse.

Silbermellithat, $C_{12}O_{12}Ag_6$, ist ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich erst über 130° zersetzt.

Auch die Mellithate der meisten anderen Metalle werden als schwer oder nicht lösliche Niederschläge erhalten. Fällt man das Ammoniumsalz mit Kupfervitriol, so scheidet sich das Salz, $C_{12}O_{12}Cu_2(NH_4)_2 + 12H_2O$, in himmelblauen, mikroskopischen Krystallen ab.

Aluminiummellithat, $C_{12}O_{12}Al_2 + 18H_2O$, kommt als Honigstein oder Mellith in Braunkohlenlagern vor und bildet, wenn rein, honiggelbe, durchsichtige, fettglänzende, tetragonale Pyramiden, welche gewöhnlich eine kleine Menge von Eisen enthalten. Man findet ihn auch mehr oder weniger dunkel gefärbt und als schwarze, erdige Masse.

Methylmellithat, $C_{12}O_{12}(CH_3)_6$, erhielt Kraut durch Einwirkung von Methyljodid auf Silbermellithat [1]) und H. Müller durch die des Mellithylchlorids auf Holzgeist [2]). Es scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu der heissen, weingeistigen Lösung in glänzenden Blättchen aus, welche bei 187° schmelzen [3]).

Aethylmellithat, $C_{12}O_{12}(C_2H_5)_6$, bildet rautenförmige, bei 73° schmelzende Krystalle (Kraut und Busse).

Mellithylchlorid, $C_6(COCl)_6$, entsteht beim Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid und krystallisirt aus Aether oder Benzol in harten, glasglänzenden Prismen, welche bei 190° schmelzen und gegen 240° in Blättchen sublimiren. Von kochendem Wasser wird es nur langsam zersetzt (Baeyer; Claus).

Imidoverbindungen des Mellithyls. Durch Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak erhielt Wöhler das Paramid, C_4HNO_2, neben dem Ammoniaksalz der Euchronsäure, $C_{12}H_4N_2O_8$, welcher es so benannte, weil sie von Reductionsmitteln in einen tiefblauen Körper, das Euchron, verwandelt wird [4]). Schwarz fand dann, dass, wenn man

[1]) Jahresber. Chem. 1862, 281. [2]) H. Müller, Kekulé's Lehrb. 2, 405. [3]) Kraut und Busse, Ann. Chem. Pharm. 177, 273. [4]) Ibid. 37, 268.

die frisch bereitete Auflösung des Paramids in Ammoniak mit Salzsäure fällt, sich Paramidsäure, $C_{12}H_5N_3O_7$, ausscheidet [1]).

Die Constitution dieser Verbindungen wurde erst erkannt, nachdem Baeyer die der Mellithsäure aufgeklärt hatte:

Paramid	Euchronsäure	Paramidsäure
$C_6\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\!>\!NH \quad \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!NH \quad \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!NH$	$C_6\begin{cases} CO.OH \\ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!NH \\ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!NH \\ CO.OH \end{cases}$	$C_6\begin{cases} CO.OH \\ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!NH \\ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!NH \\ CO.NH_2 \end{cases}$

Paramid oder Mellithimid bildet eine weisse, geschmacklose und geruchlose Masse, welche beim Reiben mit Wasser den Geruch und die Consistenz von feuchtem Thon annimmt (Wöhler). Es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Königswasser und löst sich unzersetzt in Schwefelsäure. Von Alkalien wird es in Euchronsäure und Mellithsäure übergeführt, welche auch beim Erhitzen mit Wasser auf 200⁰ entsteht.

Argentammoniummellithimid, $C_6(CO)_6(NAgNH_3)_3$, wird als Niederschlag erhalten, wenn man Silbernitrat zu einer frisch bereiteten ammoniakalischen Paramidlösung setzt. Nach dem Trocknen bildet es eine gelbe Masse.

Euchronsäure oder Mellithiminsäure ist sehr schwer in Wasser löslich und krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in kleinen vierseitigen Prismen, welche wie Weinstein schmecken. Bringt man Zink in seine Lösung, so scheidet sich das tiefblaue Euchron aus, welches sich in Alkalien mit prachtvoller Purpurfarbe löst und an der Luft wieder rasch zu Euchronsäure oxydirt. Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt; seine leichte Bildung aber dient als empfindliche Reaction für Mellithsäure. Erhitzt man Euchronsäure mit Wasser auf 200⁰, so geht sie in saures Ammoniummellithat über.

Paramidsäure oder Amidomellithiminsäure ist ein schneeweisses krystallinisches Pulver, das in heissem Wasser wenig löslich ist, mit Zink die Euchronreaction giebt und sich in ammoniakalischer Lösung allmälig in Mellithsäure verwandelt.

Hydromellithsäure, $C_6H_6(CO_2H)_6$, entsteht leicht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Ammoniummellithat. Um aus dem Producte die Säure darzustellen, säuert man mit Essigsäure an, fällt mit Bleizucker und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen bleibt die Hydromellithsäure als Syrup zurück, welcher allmälig zu undeutlichen Krystallen erstarrt. Sie ist stark sauer, schmilzt beim Erhitzen, bräunt sich dann unter Entwickelung von Kohlendioxid und zersetzt sich schliesslich unter Verkohlung und Entwickelung von Dämpfen, welche wie die bei der trockenen Destillation von Citronen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 66, 46.

säure zuletzt übergehenden Producte riechen. Von Oxydationsmitteln und einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie kaum angegriffen. Erhitzt man sie aber mit Schwefelsäure, so bilden sich Trimesinsäure, Prehnitsäure, Mellophansäure und Prehnomalsäure (§. 624).

Isohydromellithsäure, $C_6H_6(CO_2H)_6$, entsteht allmälig beim Aufbewahren der Hydromellithsäure und rascher, wenn man sie mit starker Salzsäure mehrere Stunden auf 180° erhitzt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in ziemlich grossen, dicken, harten, vierseitigen Prismen, welche beim Erhitzen schmelzen und verkohlen. Von Salzsäure wird sie selbst bei 300° nicht verändert und auch nicht beim Kochen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure. Auch Kaliumpermanganat greift sie nur langsam an; dagegen wird sie beim Erwärmen mit Chromsäurelösung zu Kohlendioxid und Essigsäure oxydirt. Wenn man sie mit Schwefelsäure erhitzt, so liefert sie dieselben Producte wie die Hydromellithsäure.

Methylisohydromellithat, $C_6H_6(CO_2.CH_3)_6$, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz, welches ein feinkörniger Niederschlag ist. Es krystallisirt in bei 125° schmelzenden Nadeln, welche nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich sind (Baeyer).

Worauf die Isomerie der zwei Säuren beruht, ist unbekannt.

s-Triäthylbenzol, $C_6H_3(C_2H_5)_3$.

(688) Jacobsen stellte diesen Kohlenwasserstoff durch Destillation eines Gemisches von Aceton und Methyläthylketon [1]), und Friedel und Balsohn erhielten ihn durch Einwirkung von Aethylen auf ein Gemisch von Aluminiumchlorid und Benzol [2]). Es ist eine bei 214° bis 218° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation in Trimesinsäure übergeht.

Dipropylbenzole.

Paradipropylbenzol, $C_6H_4(C_3H_7)_2$, wurde durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Paradibrombenzol und Propylbromid erhalten. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche dem Sassafrasöl ähnlich riecht und bei 218° bis 220° siedet. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Parapropylbenzoësäure oxydirt.

Dibromparadipropylbenzol, $C_6H_2Br_2(C_3H_7)_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff in der Kälte und krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Nadeln oder rechteckigen Prismen, welche bei 48° schmelzen.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1430. [2]) Bull. soc. chim. **31**, 540; **34**, 635.

Dinitroparadipropylbenzol, $C_6H_2(NO_2)_2(C_3H_7)_2$, scheidet sich aus Alkohol in grossen, farblosen, rechtwinkeligen Tafeln ab, welche sich an der Luft gelb färben und bei 65° schmelzen [1]).

Propylisopropylbenzol, $C_3H_7.C_6H_4.CH(CH_3)_2$, wurde durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Cymylchlorid erhalten und ist eine bei 211° bis 213° siedende Flüssigkeit, welche von verdünnter Salpetersäure zu Propylbenzoësäure und Homoterephtalsäure oxydirt wird [2]).

Diisopropylbenzol, $C_6H_4[CH(CH_3)_2]_2$, erhielt Silva durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Propylchlorid oder Isopropylchlorid (siehe §. 544) als eine angenehm riechende und bei 202° bis 206° siedende Flüssigkeit [3]).

Amyltoluole, $CH_3.C_6H_4.C_3H_5(CH_3)_2$.

Paraamyltoluol bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Parabromtoluol und Amylbromid und ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 213° siedet. Von Chromsäure wird es zu Terephtalsäure oxydirt und mit Brom und Salpetersäure giebt es flüssige Substitutionsproducte [4]).

Metaamyltoluol entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Toluol und Amylchlorid oder Amylen. Es ist eine aromatisch, etwas an Campher erinnernd riechende Flüssigkeit, siedet bei 207° bis 209° und liefert Isophtalsäure bei der Oxydation [5]).

Isohexylbenzol, $C_6H_5.C_4H_7(CH_3)_2$.

Dasselbe wurde durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Amylbromid und Benzylchlorid erhalten und ist eine angenehm riechende, bei 212° bis 213° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Brom verhält es sich dem Pentylbenzol ganz ähnlich (§. 671) [6]).

Säuren, $C_{12}H_{16}O_2$.

(689) Cumenylpropionsäure, $C_3H_7.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$, entsteht beim Kochen von Cumenylacrylsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor. Sie krystallisirt in schönen, bei 75·5° schmelzenden Blättern und wird

1) Körner, Ann. Chem. Pharm. **216**, 223. 2) Paternò und Spica, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1746. 3) Bull. soc. chim. **43**, 320. 4) Fittig und Bigot, Ann. Chem. Pharm. **141**, 162. 5) Essner und Gossin, Bull. soc. chim. **42**, 213. 6) Aronheim, Ann. Chem. Pharm. **171**, 223; Schramm, ibid. **218**, 391.

von concentrirter Salpetersäure in zwei Orthonitrosäuren verwandelt, von welchen eine wohl Propyl und die andere Isopropyl enthält.

Cumenylbrompropionsäure, $C_3H_7.C_6H_4.C_2H_3Br.CO_2$, bildet sich durch Vereinigung von Bromwasserstoff mit Cumenylacrylsäure und krystallisirt aus Aether in glänzenden, bei 85⁰ bis 87⁰ schmelzenden Prismen [1]).

Metamidocumenylpropionsäure, $C_3H_7.C_6H_3(NH_2)C_3H_5O_2$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Metamidocumenylacrylsäure und krystallisirt aus Aether in langen, zugespitzten, rechteckigen Tafeln, welche bei 102⁰ bis 103⁰ schmelzen [2]).

Propylhydrocarbostyril, $C_3H_7.C_6H_3\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ NH.CO \end{matrix}\right.$, bildet sich, wenn man das Gemisch der Orthonitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhitzt, lässt sich aber leichter aus Cumenylacrylsäure erhalten (§. 693). Es ist leicht in Weingeist löslich und scheidet sich aus Benzol auf Zusatz von Ligroïn in schönen rhombischen Tafeln oder Prismen ab, welche bei 134⁰ schmelzen [3]).

Amylbenzoësäure, $(CH_3)_2C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$. Ihr Nitril entsteht beim Erhitzen von Amylphenylphosphat, $(C_5H_{11}.C_6H_4)_3PO_4$, mit Kaliumcyanid und ist eine eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 260⁰ bis 263⁰ siedet. Die daraus erhaltene Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, welche bei 158⁰ schmelzen und leicht sublimiren [4]).

Ketone und Ketonsäuren.

(690) a-Durylmethylketon, $(CH_3)_4C_6H.CO.CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von a-Tetramethylbenzol und Acetylchlorid. Es ist eine stark lichtbrechende, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 253⁰ bis 255⁰ siedet und durch Zinkstaub in alkoholischer Lösung zu a-Durylmethylcarbinol, $(CH_3)_4C_6H.CH(OH)CH_3$, reducirt wird, welches eine gelbliche, über 300⁰ siedende Flüssigkeit ist.

a-Durylphenylglyoxylsäure, $(CH_3)_4C_6H.CO.CO_2H$, erhält man durch vorsichtige Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat als hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die krystallinische Salze bildet und von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu a-Durylphenyloxyessigsäure, $(CH_3)_4C_6H.CH(OH)CO_2H$, reducirt wird, welche wenig

[1]) Perkin, Journ. chem. soc. 1877, 2, 660. [2]) Widman, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 418. [3]) Widman, ibid. 19, 2773. [4]) Kreysler, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1709.

in Wasser, leicht in Weingeist löslich ist und in kurzen, rechteckigen Prismen krystallisirt, die bei 156⁰ schmelzen. Alle diese Verbindungen liefern bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat die a-Tetramethylbenzoësäure, $(CH_3)_4C_6H.CO_2H$, die bis jetzt nur als ölige Flüssigkeit erhalten wurde.

s-Durylmethylketon krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 63⁰ und siedet bei 251⁰. Durch Reduction liefert es s-Durylmethylcarbinol, weisse, bei 72⁰ schmelzende Blättchen.

s-Durylphenylglyoxylsäure krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden Schuppen, welche bei 124⁰ schmelzen. Durch Reduction mit Natriumamalgam und Wasser verwandelt sie sich in s-Durylphenyloxyessigsäure, welche bei 146⁰ schmelzende Wärzchen bildet und durch Oxydation in s-Tetramethylbenzoësäure übergeht, die in schönen silberglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 109⁰ schmilzt [1]).

Methylbenzylacetessigsäure, $CH_3.CO.C(CH_3)(CH_2.C_6H_5)CO_2H$, ist nur als Aethylester bekannt, welcher durch Einwirkung von Natriumäthylat und Methyljodid auf Benzylacetessigester, sowie durch die von Benzylchlorid auf Natriummethylacetessigester entsteht. Er ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 287⁰ siedet und beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Methylbenzylessigsäure übergeht [2]).

Acetophenonacetcarbonsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO.CH_3)CO_2H$. Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Benzoylmethylbromid, $C_6H_5.CO.CH_2Br$, auf Natriumacetessigester, und ist eine ölige Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation zersetzt. Verdünnte Kalilauge verseift sie leicht, und man erhält durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu dem Product die freie Säure, welche Krystalle bildet, aber höchst unbeständig ist und leicht in Acetophenonaceton und Kohlendioxid zerfällt.

Trägt man den Ester in heisses alkoholisches Kali ein, so entsteht Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure, $C_{12}H_{10}O_3$, welche von Petroläther aus ihrer Lösung in Benzol in grossen Krystallen abgeschieden wird, die bei 113⁰ bis 114⁰ schmelzen. Sie bildet eine Hydroxylaminverbindung und vereinigt sich auch mit Phenylhydrazin. Kocht man sie kurze Zeit mit Salzsäure, so geht sie in die isomere Phenylmethylfurfuransäure über, welche in schönen weissen Nadeln sublimirt, die bei 180⁰ bis 181⁰ schmelzen und leicht sublimiren. Sie verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin und geht beim längeren Kochen mit Säuren, sowie beim Erhitzen mit Wasser auf 240⁰ bis 250⁰ in Phenylmethylfurfuran (§. 675) über [3]).

Ihre Bildung aus Dehydroacetophenonacetonsäure lässt sich in folgender Weise erklären:

1) Claus u. Foecking, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 3097. 2) Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. **204**, 177. 3) Paal, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2865; **17**, 913, 2756.

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.CO_2H \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5.C{\equiv}C \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3.CO{-}CH.CO_2H \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5.CH{=}C.OH \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} \quad CH_3.C{=}C.CO_2H \\ O< \qquad | \\ \quad C_6H_5.C{=}CH \end{array} + H_2O.$$

Phenylmethylpyrrolcarbonsäure, $C_{12}H_{11}NO_2$. Der Aethylester derselben entsteht, wenn Acetophenonacetcarbonsäureester mit wässerigem Ammoniak behandelt wird:

$$\begin{array}{l} C_2H_5.CO_2.C{=}C.CH_3 \\ \qquad\quad | \quad >O \\ \quad HC{=}C.C_6H_5 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} C_2H_5.CO_2.C{=}C.CH_3 \\ \qquad\quad | \quad >NH \\ \quad HC{=}C.C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Er krystallisirt aus Weingeist in Täfelchen, die bei 120° schmelzen. Die durch Verseifen daraus erhaltene Säure bildet lange, gelbliche, flache Nadeln, welche beim Erhitzen unter starker Verkohlung sublimiren.

Derivate, in welchen der Wasserstoff des Imids ersetzt ist, erhält man durch Einwirkung von Aminen oder Amidobasen auf Acetophenonacetcarbonsäureester [1]).

Zweibasische Säuren.

(691) Orthophenylendipropionsäure, $C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. Wenn man Aethylchlormalonat mit Natriumäthylat und Orthoxylylenbromid in ätherischer Lösung erwärmt, so entsteht der Aethylester der Orthoxylylendichlordimalonsäure:

$$C_6H_4{<}\begin{array}{l} CH_2Br \\ CH_2Br \end{array} + 2\,NaCCl(CO_2.C_2H_5)_2 =$$

$$C_6H_4{<}\begin{array}{l} CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 \\ CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 \end{array} + 2\,NaBr.$$

Derselbe bildet einen dicken Syrup, welcher nach längerem Stehen zu langen Krystallen erstarrt und durch Einwirkung von Zink und Eisessig in den Ester der Orthoxylylendimalonsäure übergeht, eine ölige Flüssigkeit, die beim Kochen mit alkoholischem Kali in Kohlendioxid, Alkohol und Orthophenylendipropionsäure zerfällt:

$$C_6H_4{<}\begin{array}{l} CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2 \\ CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2 \end{array} + 6\,KOH =$$

$$2\,K_2CO_3 + 4\,C_2H_5.OH + C_6H_4{<}\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CO_2K \\ CH_2.CH_2.CO_2K \end{array}.$$

Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure krystallisirt aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln, welche gegen 160° bis 162° schmelzen [2]).

[1]) Lederer u. Paal, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2591. [2]) Baeyer u. Perkin, ibid. 17, 452; Perkin, ibid. 19, 435; Journ. chem. soc. 1888, 1, 14.

Metaphenylendipropionsäure. Wenn man bei der oben erwähnten Reaction Metaxylylenbromid anwendet, so erhält man den Aethylester der Metaxylylendichlordimalonsäure als dicke, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure in Metaxylylendimalonsäureester übergeht, der ebenfalls flüssig ist und beim Kochen mit einer Lösung von Kali in Holzgeist die Säure liefert. Dieselbe bildet eine ölige Flüssigkeit und zerfällt beim Erhitzen für sich oder besser mit Wasser unter Druck in Kohlendioxid und Metaphenylendipropionsäure, welche aus heissem Wasser in prächtigen, glänzenden Tafeln krystallisirt und bei 146° bis 147° schmilzt.

Paraphenylendipropionsäure. Zur Gewinnung derselben stellt man zunächst den Ester der Paraxylylendichlordimalonsäure dar, welcher aus Weingeist in grossen, sechseckigen, bei 86° bis 87° schmelzenden Tafeln krystallisirt und durch Reduction in Aethylparaxylylendimalonat übergeht, das ein krystallinischer Körper ist, der bei 51° schmilzt und beim Verseifen die Säure liefert, welche sich beim Verdampfen der wässerigen Lösung als krystallinisches Pulver ausscheidet und analog der Metaverbindung sich beim Erhitzen unter Bildung von Paraphenylendipropionsäure zersetzt. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser und scheidet sich aus heissem Holzgeist in eigenthümlichen, knotenförmigen Massen ab, welche bei 223° bis 224° schmelzen und sich bei höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen [1]).

Phenylhomoparaconsäure, $C_{12}H_{12}O_4$, entsteht analog der Phenylparaconsäure (§. 678) beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumpyrotartrat und Acetanhydrid. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in Blättern, und aus verdünntem Weingeist scheidet sie sich in schön ausgebildeten Krystallen ab, welche bei 177° schmelzen. Wie andere solche Lactonsäuren giebt sie zwei Reihen von Salzen, von denen die, in welchen zwei Wasserstoffatome ersetzt sind, sich von der im freien Zustande unbekannten Phenylhomoitamalsäure, $C_6H_5.CH(OH)CH(CO_2H)CH(CH_3)CO_2H$, ableiten. Erhitzt man sie über ihren Schmelzpunkt, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Phenyl-β-butylen (§. 655) [2]).

Neben derselben entsteht, namentlich, wenn man die Temperatur nicht über 100° steigen lässt, die isomere Phenylisohomoparaconsäure, welche ebenfalls gut krystallisirt, sich der vorigen Verbindung sehr ähnlich verhält, aber schon bei 124·5° schmilzt [3]).

Die Constitution dieser Säuren erhellt aus folgenden Formeln:

```
Phenylhomoparaconsäure          Phenylisohomoparaconsäure
         CO2H                           CH3 CO2H
          |                                \/
C6H5.CH.CH.CH.CH3                   C6H5.CH.C.CH2
      |   |                               |     |
      O———CO                              O—————CO
```

[1]) Kipping, Journ. chem. Soc. 1888, 1, 21. [2]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 216, 119. [3]) Fittig u. Liebmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 3182.

Phenylacetbernsteinsäure, $C_6H_5.CH(CO_2H)CH(CO.CH_3)CO_2H$. Ihr Aethylester bildet sich durch Einwirkung von Aethylphenylbromacetat, $C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5$, auf Natriumacetessigester [1]). Er krystallisirt aus verdünntem Weingeist in glänzenden, bei 75° bis 76° schmelzenden Blättchen. Die daraus abgeschiedene Säure bildet grosse, büschelförmig vereinigte Blätter und schmilzt bei 120° bis 121°.

Behandelt man den Ester in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so entsteht Phenylvalerolactoncarbonsäure:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO.OH \\ | \\ CO_2H.CH.CO.CH_3 \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CO.OH \\ | \\ CO_2H.CH.CH(OH).CH_3 \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO \\ | \quad >O \\ CO_2H.CH.CH-CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in quadratischen Blättchen, welche bei 167·5° schmelzen und bildet wie andere Lactonsäuren zwei Reihen von Salzen [2]).

Phtalyldiessigsäure, $C_{12}H_{10}O_6$. Bei der Darstellung des Phtalylmalonsäureesters entsteht auch zugleich Phtalyldimalonsäureester, welcher aus Weingeist in glänzenden, bei 48·5° schmelzenden Prismen krystallisirt und beim Kochen mit Kalilauge das Kaliumsalz obiger Säure liefert:

$$CO{<}^{C_6H_4}_{-O-}{>}C{<}^{CH(CO_2.C_2H_5)_2}_{CH(CO_2.C_2H_5)_2} + 6KOH =$$

$$CO{<}^{C_6H_4}_{-O-}{>}C{<}^{CH_2.CO_2K}_{CH_2.CO_2K} + 4C_2H_5.OH + K_2CO_3.$$

Phtalyldiessigsäure ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus Aether in glasglänzenden Prismen, welche bei 158° schmelzen [3]).

Kohlenwasserstoffe, $C_{12}H_{16}$, und Derivate.

(692) Allylisopropylbenzol oder Isopropylphenylpropylen, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH{=}CH.CH_3$, bildet sich beim Erhitzen von Cumenylcrotonsäure. Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn man sie erst mit Bromwasserstoff zu Cumenylbrombuttersäure verbindet und diese mit Sodalösung erhitzt. Es ist eine bei 229° bis 230° siedende Flüssigkeit, welche sich beim längeren Erhitzen auf 160° bis 200° nicht polymerisirt. Sein Dibromid krystallisirt aus Weingeist in Tafeln, welche bei 59° schmelzen [4]).

Phenylisohexylen, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CH(CH_3)_2$. Lässt man Bromdampf auf Isohexylbenzol bei 150° einwirken und destillirt das

[1]) Rügheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 430. [2]) Weltner, ibid. **66**, 18, 790. [3]) Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. **242**, 23. [4]) Perkin, Journ. chem. Soc. 1877, **2**, 664.

Product, so bildet sich dieses Olefin, welches mit Brom sich zu dem Dibromid, $C_6H_5CHBr.CHBr.CH_2.CH(CH_3)_2$, verbindet, das aus Weingeist in bei 79° bis 80° schmelzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt (Schramm).

Säuren, $C_{12}H_{14}O_2$.

(693) Cumenylacrylsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H$, erhielt Perkin durch Erhitzen von Cuminaldehyd mit Natriumacetat und Acetanhydrid[1]). Sie krystallisirt aus Weingeist in schönen, weissen Nadeln und aus Benzol in schief abgestumpften Prismen[2]), welche bei 157° bis 158° schmelzen.

Orthonitrocumenylacrylsäure oder Orthonitroisopropylzimmtsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(NO_2)C_2H_2.CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Cumenylacrylsäure. Nebenbei erhält man aber auch Orthonitropropylzimmtsäure, indem Isopropyl in normales Propyl übergeht (Widman), und Paranitrozimmtsäure, welche merkwürdigerweise so entsteht, dass Isopropyl durch Nitroxyl ersetzt wird (Einhorn und Hess).

Nitrocumenylacrylsäure krystallisirt aus heissem Weingeist in strohgelben, derben, harten Prismen, welche bei 152° bis 153° schmelzen. Von Chromsäurelösung wird sie zu Orthonitrocuminsäure oxydirt. Mit Brom vereinigt sie sich zu Nitrocumenyldibrompropionsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(NO_2)C_2H_2Br_2.CO_2H$, welche in monoklinen Prismen krystallisirt. Löst man sie in Natronlauge, kocht einen Augenblick und setzt einige Körner Traubenzucker zu, so scheidet sich Cuminindigo ab (§. 639).

Orthoamidocumenylacrylsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(NH_2)C_2H_2.CO_2H$, entsteht, wenn man Eisenvitriollösung zu der ammoniakalischen Lösung der Nitrosäure setzt und krystallisirt aus Weingeist in prachtvollen, stark glänzenden, gelben, flachen Prismen, welche bei 165° unter Gasentwickelung schmelzen. Kocht man ihre Salzsäureverbindung mit Wasser, so entsteht die folgende Verbindung.

Cumostyril, $(CH_3)_2CH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ NH{=}CO \end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Weingeist in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 168° bis 169° schmelzen.

Orthooxycumenylacrylsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(OH)C_2H_2.CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidosäure

1) Journ. chem. Soc. 1877, 1, 396; Einhorn u. Hess, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2015. 2) Widman, ibid. 19, 255.

und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schiefen, bei 176⁰ schmelzenden Nadeln.

Metanitrocumenylacrylsäure entsteht beim Erhitzen von Metanitrocuminol mit Natriumacetat und Acetanhydrid. Sie ist sehr leicht in Weingeist löslich und krystallisirt aus heissem Benzol in schönen, durchsichtigen, schiefwinkeligen Tafeln, welche bei 141^0 schmelzen.

Metaamidocumenylacrylsäure krystallisirt aus Aether in schönen, durchsichtigen, glänzenden, sechseckigen Tafeln und schmilzt bei 165^0.

Metaoxycumenylacrylsäure krystallisirt aus Weingeist in concentrisch gruppirten, flachen Nadeln oder Blättern, welche bei 205^0 bis 206^0 schmelzen.

Orthonitropropylzimmtsäure, $C_3H_7 . C_6H_3(NO_2)C_2H_2 . CO_2H$, ist leicht in heissem Weingeist und Benzol löslich und krystallisirt aus letzterem in gelbweissen, zu Kugeln vereinigten Nadeln, welche bei 122^0 bis 123^0 schmelzen. Durch Oxydation wird sie in Orthonitroparapropylbenzoësäure übergeführt.

Orthoamidopropylzimmtsäure, $C_3H_7 . C_6H_3(NH_2)C_2H_2 . CO_2H$, krystallisirt aus Weingeist in gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 154^0 bis 155^0 schmelzen[1]. Behandelt man sie in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so entsteht Propylhydrocarbostyril, welches aber auch so aus Amidocumenylacrylsäure erhalten wird, indem Isopropyl sich in normales Propyl umsetzt[2]. Dasselbe findet beim Uebergang von Cumenylacrylsäure in Cumenylpropionsäure statt, indem der Acrylsäurerest, ähnlich dem Methyl, zur Bildung von normalem Propyl prädisponirt[3].

Isopropylcumarin, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}C . CH(CH_3)_2\\ \quad\quad |\\ O{-}{-}CO\end{array}\right.$, erhielt Perkin, welcher es Valeriansäure-Cumarin nannte, durch Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd mit Valerianahydrid. Es krystallisirt aus Weingeist in grossen, durchsichtigen Prismen, welche dem Cumarin ähnlich, aber schwächer riechen und bei 54^0 schmelzen[4].

Zweibasische ungesättigte Säuren.

(694) Phtalylacetessigsäure, $C_{12}H_8O_5$, ist nur als Aethylester bekannt, welcher durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumacetessigester entsteht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CCl_2\\ CO\end{array}\right\rangle O + \begin{array}{l}CH_2 . CO . CH_3\\ |\\ CO_2 . C_2H_5\end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}{=}C . CO . CH_3\\ \;\;>O \;|\\ CO \;\; CO_2 . C_2H_5\end{array}\right. + 2HCl.$$

[1] Widman, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 273. [2] Ibid. **19**, 413. [3] Ibid. **19**, 2796. [4] Perkin, Ann. Chem. Pharm. **147**, 235.

Er krystallisirt aus heissem Weingeist oder Eisessig in sechsseitigen Blättchen; beim langsamen Abscheiden aber bilden sich derbe, schiefwinkelige Krystalle, welche bei 124⁰ schmelzen[1]). In kalter concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst er sich und wird durch Wasser wieder abgeschieden; erhitzt man aber die schwefelsaure Lösung auf 65⁰, so zerfällt er in Alkohol, Essigsäure und Phtalylessigsäure. Von kaltem Ammoniak wird er in Phtalyldiamid verwandelt. Mit Phenylhydrazin bildet er die Verbindung $C_8O_2.C(CO_2.C_2H_5)C(CH_3)N_2H.C_6H_5$, welche in derben Tafeln krystallisirt und bei 236⁰ bis 238⁰ schmilzt.

Benzacetessigesterorthocarbonsäure, $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.C_6H_4.CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf den Ester der Phtalylacetessigsäure. Sie krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln, schmilzt bei 92⁰ und geht beim Kochen mit Barytwasser in Benzylacetonorthocarbonsäure über (§. 676). Mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung:

$$CH_3(CN_2H.C_6H_5)CH(CO_2.C_2H_5)CH_2.C_6H_4.CO_2H,$$

welche in gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 235⁰ unter Zersetzung schmilzt (Bülow).

Phenyldehydrohexoncarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_3$. Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Trimethylenbromid und einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol auf Aethylbenzoylacetat:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2.CH_2Br \end{array} + \begin{array}{l} O{=}C.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2{-}O{-}C.C_6H_5 \\ |\qquad\quad \| \\ CH_2.CH.C.CO_2.C_2H_5 \end{array} + 2\,HBr.$$

Er krystallisirt aus Aether oder Ligroïn in prachtvollen monoklinen Prismen, schmilzt bei 59⁰ bis 60⁰ und siedet bei hoher Temperatur ohne Zersetzung. Die daraus erhaltene Säure ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich, aus welchem sie in grossen, monoklinen Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei 142⁰ bis 144⁰ unter Entwickelung von Kohlendioxid und zerfällt wenige Grade höher vollständig in dieses und in Phenyldehydrohexon, $C_{11}H_{12}O$, welches eine dicke, aromatisch riechende Flüssigkeit ist, die bei 249⁰ bis 251⁰ siedet und beim Stehen sich polymerisirt und gallertartig wird. Mit Bromwasserstoff verbindet es sich zu Benzoylbutylbromid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{-}O{-}CH_2 \\ \quad\;\|\qquad\quad | \\ CH.CH_2.CH_2 \end{array} + HBr = \begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br. \end{array}$$

1) E. Fischer und Koch, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 651; Bülow, Ann. Chem. Pharm. **236**, 184.

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in der Benzoësäure ähnlichen Blättern und aus Petroleumäther in schief sechsseitigen Tafeln. Erhitzt man es mit alkoholischem Kali, so entsteht wieder Phenyldehydrohexon.

Kocht man die Säure längere Zeit mit Wasser, so bildet sich Benzoylbutylalkohol, $C_6H_5.CO.C_4H_8.OH$, ein krystallinischer Körper, welcher bald wieder in das Dehydrohexon übergeht, das der innere Aether desselben ist [1]).

Benzallävulinsäure, $C_6H_5.CH{=}C(CH_2.CO.CH_3).CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Lävulinsäure mit Benzaldehyd und Natriumacetat und bildet kleine compacte Krystalle, welche bei 120⁰ bis 125⁰ schmelzen. Durch Reduction in alkalischer Lösung entsteht Benzyloxypentoylsäure, $C_6H_5.CH_2CH(CH_2.CH.OH.CH_3)CO_2H$, welche beim Abscheiden mit Säuren sofort in das Lacton übergeht, das aus Schwefelkohlenstoff in grossen, wasserhellen, bei 85⁰ schmelzenden Prismen krystallisirt [2]).

Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-10}, und Derivate.

(695) Isobutenylstyrolen, $C_6H_5.CH{=}CH.C{=}C(CH_3)_2$, erhielt Perkin durch Erhitzen von Cinnamaldehyd mit Isobutyranhydrid und Natriumisobutyrat. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 245⁰ bis 248⁰ siedet, aromatisch riecht und sich rasch oxydirt. Eine kleine Menge auf einem Uhrglase der Luft ausgesetzt, wird innerhalb zwölf Stunden so dick wie Canadabalsam [3]).

Cinnamenylcrotonsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$, erhielt Perkin durch Erhitzen von Cinnamaldehyd mit Natriumpropionat und Propionanhydrid. Sie ist leicht in Weingeist, schwer in heissem Ligroïn löslich, aus welchem sie in durchsichtigen, flachen, schiefen Prismen krystallisirt, welche bei 157⁰ bis 158⁰ schmelzen und beim Aufbewahren undurchsichtig werden [4]).

Phenylbutindicarbonsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}C(CO_2H)_2$, entsteht beim Erhitzen von Cinnamaldehyd mit Malonsäure und Eisessig und krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 208⁰ unter Gasentwickelung schmelzen und bei 210⁰ vollständig in Kohlendioxid und Cinnamenylacrylsäure (§. 683) zerfallen, während sie beim Kochen mit Wasser keine Veränderung erleidet, wie Benzalmalonsäure [5]).

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1887, 1, 726; Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2557. [2]) Erdmann, ibid. 18, 3441. [3]) Journ. Chem. Soc. 1879, 1, 141. [4]) Ibid. 1877, 406. [5]) Stuart, ibid. 1886, 1, 365.

Verbindungen mit mehr als zwölf Atomen Kohlenstoff.

Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-6}, und Derivate.

(696) Trimethyldiäthylbenzol, $C_6H(CH_3)_3(C_2H_5)_2$, ist nicht bekannt, sondern nur seine Amidoverbindung, $C(NH_2)(CH_3)_3(C_2H_5)_2$, welche man durch Erhitzen von Diäthylpseudocumidin mit Aethyljodid auf 260⁰ bis 280⁰ erhält. Sie ist eine ölige, bei 286⁰ bis 290⁰ siedende Flüssigkeit, deren Hydrochlorat in kaltem Wasser nicht, in heissem wenig, aber in Weingeist leicht löslich ist und in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt [1]).

s-Methyldipropylbenzol, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)_2$, erhielt Jacobsen, neben Mesitylen und s-Dimethylpropylbenzol, durch Destillation von Aceton und Methylpropylketon mit Schwefelsäure, als bei 243⁰ bis 248⁰ siedende Flüssigkeit, welche von verdünnter Salpetersäure zu Uvitinsäure oxydirt wird [2]).

Dipropylmetakresol, $CH_3 . C_6H_3(OH)(C_3H_7)_2$, entsteht, neben Propylmetakresol, beim Erhitzen von Metakresol mit Propylalkohol und Magnesiumchlorid auf 200⁰; sein Acetat ist eine bei 255⁰ bis 260⁰ siedende Flüssigkeit.

Diisopropylmetakresol wird ähnlich erhalten und ist eine bei 251⁰ siedende Flüssigkeit. Sein Acetat ist ebenfalls flüssig und siedet bei 255⁰ bis 260⁰ [3]).

Amylxylol, $C_6H_3(CH_3)_2C_5H_{11}$, wurde von Fittig und Bigot durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Amylbromid und Brommetaxylol erhalten. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 232⁰ bis 233⁰ siedet [4]).

Heptylbenzol, $C_6H_5.C_7H_{15}$, entsteht, wenn man mit einer grossen Menge von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Heptidenchlorid, $C_6H_{13}.CHCl_2$, einwirkt, wobei das zuerst gebildete Diphenylheptan, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_{13}$, in Benzol und Heptylbenzol gespalten wird. Dasselbe siedet unter dem Druck von 10 mm bei 110⁰ [5]).

Tetraäthylbenzol, $C_6H_2(C_2H_5)_4$, entsteht, neben Hexäthylbenzol, beim Erhitzen von Aethylbromid und Benzol mit Aluminiumchlorid und ist eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 251⁰ siedet und von Kaliumpermanganat zu Prehnitsäure oxydirt wird.

1) Ruttan, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2382. 2) Ibid. **8**, 1258. 3) Mazzara, ibid. **16**, 792. 4) Ann. Chem. Pharm. **141**, 168. 5) Krafft und Auger, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2987.

Bromtetraäthylbenzol, $C_6HBr(C_2H_5)_4$, ist eine schwere, bei 284° siedende Flüssigkeit.

Dibromtetraäthylbenzol, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, krystallisirt in farblosen Prismen, welche bei 74·5° schmelzen.

Dinitrotetraäthylbenzol, $C_6(NO_2)_2(C_2H_5)_4$, bildet schöne, gelbliche, durchsichtige, rhombische Prismen und schmilzt bei 115°.

Tetraäthylbenzolsulfonsäure, $C_6H(C_2H_5)_4SO_3H$, krystallisirt in Blättchen oder zerfliesslichen Nadeln und bildet Salze, welche gut krystallisiren.

Tetraäthylbenzolsulfamid, $C_6H(C_2H_5)_4SO_2.NH_2$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in grossen, derben, monoklinen Prismen, welche bei 104° bis 105° schmelzen [1].

Octylbenzol, $C_6H_5.C_8H_{17}$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Octylbromid [2]) oder Octylchlorid [3]). Es ist eine angenehm riechende und süsslich brennend schmeckende Flüssigkeit, welche bei 262° bis 264° siedet und bei 14° das specif. Gewicht 0·852 hat. Bei — 7° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, und von Chromsäure wird es zu Benzoësäure, Kohlendioxid und Wasser oxydirt.

Chloroctylbenzol, $C_6H_4Cl.C_8H_{17}$, entsteht durch die Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Jod auf den Kohlenwasserstoff und ist eine ölige, bei 275° siedende Flüssigkeit.

Bromoctylbenzol, $C_6H_4Br.C_8H_{17}$, siedet bei 290°.

Parajodoctylbenzol, $C_6H_4J.C_8H_{17}$, erhielt Beran aus Paraamidooctylbenzol durch die Diazoreaction als schweres, gelbes Oel, welches schwach aromatisch riecht, bei 318° bis 320° siedet und von Chromsäure zu Paranitrobenzoësäure oxydirt wird.

Als Ahrens Octylbenzol mit Jod und Quecksilberoxid behandelte, erhielt er ein Jodoctylbenzol als gelbe Flüssigkeit, die bei — 4° erstarrte, sich am Lichte augenblicklich roth färbte und beim Erhitzen vollständig zersetzte.

Orthonitrooctylbenzol, $C_6H_4(NO_2)C_8H_{17}$, bildet sich, neben seinen Isomeren, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff. Es ist ein gelbes, dickes Oel, welches aromatisch riecht und sich beim Erhitzen zersetzt.

Metanitrooctylbenzol krystallisirt aus Weingeist in langen, dünnen, biegsamen Nadeln, welche schwach angenehm riechen, bei 123° bis 124° schmelzen und leicht sublimiren. Von Kaliumpermanganat wird es zu Metanitrobenzoësäure oxydirt.

[1]) Galle, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1744. [2]) v. Schweinitz, ibid. **19**, 640. [3]) Ahrens, ibid. **19**, 2717.

Paranitrooctylbenzol entsteht nur in kleiner Menge und lässt sich von der Metaverbindung leicht durch Sublimation trennen, da es schwerer flüchtig ist. Man erhält es so in glänzenden, gelblichen Nädelchen, welche bei 204° schmelzen und bei der Oxydation in Paranitrobenzoësäure übergehen.

Paraamidooctylbenzol, $C_6H_4(NH_2)C_8H_{17}$, bildet sich, wenn man Octylalkohol mit Zinkchloridanilin auf 270° bis 280° erhitzt, und in kleiner Menge auch beim Erhitzen des Alkohols mit salzsaurem Anilin auf 300°. Es ist eine geruchlose, ölige Flüssigkeit, welche bei 310° bis 311° siedet und bei niedriger Temperatur zu grossen Blättern erstarrt, die gegen 19·5° schmelzen. Es bildet charakteristische Salze, welche gut krystallisiren.

Octylbenzoësäure, $C_8H_{17}.C_6H_4.CO_2H$, erhielt Beran, indem er die Formylverbindung der Amidobase mit Zinkstaub erhitzte und das so erhaltene Nitril durch Erhitzen mit weingeistigem Kali in die Säure überführte, welche auch in heissem Wasser schwer löslich ist und aus Weingeist in Blättchen oder kleinen Nadeln krystallisirt, die bei 139° schmelzen.

Paraamidocaprylbenzol, $C_6H_{13}(CH_3)CH.C_6H_4.NH_2$, wird ähnlich wie Amidooctylbenzol aus secundärem Octylalkohol erhalten und ist eine geruchlose, bei 290° bis 292° siedende Flüssigkeit, welche bei — 20° nicht erstarrt und ebenfalls gut charakterisirte Salze bildet.

Durch die Diazoreaction wird es in Parajodcaprylbenzol, $C_6H_{13}(CH_3)CH.C_6H_4J$, verwandelt, eine gelbe, ölige Flüssigkeit, welche bei 304° bis 305° siedet und von Chromsäure zu Paranitrobenzoësäure oxydirt wird [1]).

Octyltoluol, $C_8H_{17}.C_6H_4.CH_3$, ist nicht bekannt; seine Amidoverbindung entsteht beim Erhitzen von Octylalkohol mit Zinkchloridorthotoluidin auf 280° und ist eine geruchlose, bei 324° bis 326° siedende Flüssigkeit [2]).

Diamylbenzol, $C_6H_4[C_3H_5(CH_3)_2]_2$, wurde durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Amylchlorid erhalten. Es ist eine schwach aromatisch riechende, gegen 265° siedende Flüssigkeit, welche terpentinähnlich schmeckt und bei 0° das specif. Gewicht 0·8868 hat [3]).

Hexäthylbenzol, $C_6(C_2H_5)_6$, entsteht beim längeren Erhitzen von Benzol und Aethylbromid mit Aluminiumchlorid; es krystallisirt aus Weingeist in fingerlangen, verzweigten, monoklinen Prismen, welche sich leicht nach der Längsaxe spalten, schmilzt bei 126° und siedet bei 305° [4]).

Cetylbenzol, $C_6H_5.C_{16}H_{33}$, wurde durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Jodbenzol und Cetyljodid erhalten. Es krystallisirt gut, schmilzt bei 27° und siedet unter 15 mm Druck bei 230°.

[1]) Beran, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 131. [2]) Ibid. 18, 145. [3]) Austin, Bull. Soc. chim. 32, 12. [4]) Galle, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1744.

Cetylphenol, $C_6H_4(OH)C_{16}H_{33}$. Rauchende Schwefelsäure führt Cetylbenzol in die Sulfonsäure über, deren schwer lösliches Natriumsalz mit Kali geschmolzen das Phenol liefert, welches gut krystallisirt, geschmacklos und geruchlos ist, bei 77·5⁰ schmilzt und unter 16 mm Druck bei 260⁰ bis 261⁰ siedet.

Amidocetylbenzol, $C_6H_4(NH_2)C_{16}H_{33}$. Cetylbenzol lässt sich leicht nitriren und liefert Nitrocetylbenzol, $C_6H_4(NO_2)C_{16}H_{33}$, welches ein krystallinisches, bei 35⁰ bis 36⁰ schmelzendes Pulver ist und durch Reduction in Amidocetylbenzol übergeht, das Krystalle bildet, bei 53⁰ schmilzt und unter 14 mm Druck bei 254⁰ bis 255⁰ siedet.

Octodekatylbenzol, $C_6H_5 . C_{18}H_{37}$, ist aus Octodekatyljodid dem Cetylbenzol ähnlich erhalten worden und krystallisirt aus Weingeist in silberglänzenden Blättchen, welche bei 36⁰ schmelzen. Es siedet unter 15 mm Druck bei 249⁰, und erstarrt in glänzenden Tafeln.

Octodekatylphenol, $C_6H_4(OH)C_{18}H_{37}$, krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Blättern, welche bei 64⁰ schmelzen [1]).

Pipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{20}O_3$.

(697) Die unter dem Namen „*Raiz del Pipitzahuac*" bekannte Wurzel wird in Mexiko als energisches Purgirmittel, das keine unangenehme Nebenfolgen oder Nachwirkungen hat, angewendet. Als den wirksamen Stoff erkannte Professor Rio de la Loza 1855 eine darin in goldgelben Prismen abgelagerte Substanz, und Dr. Schaffner in San Luis Potosi schickte in demselben Jahre eine kleine Probe an Liebig, der sie Weld zur Untersuchung gab. Derselbe stellte ihre Formel fest und gab ihr obigen Namen [2]). Im Jahre 1856 entdeckte Schaffner die Pflanze, welche er *Trixis Pipitzahuac* nannte und die zur Familie der Compositen gehört. Nach seinem Tode erhielt sein Freund Vigner in Biebrich seine Sammlung, worunter eine grössere Menge der Wurzel, und machte 1884 wieder auf sie aufmerksam. Auf seine Veranlassung unternahm Anschütz eine Untersuchung der Pipitzahoïnsäure, welche er in Gemeinschaft mit Leather ausführte [3]); auch Mylius beschäftigte sich damit [4]).

Es ergab sich daraus, dass sie nicht, wie Weld annahm, eine einbasische Säure, sondern ein Oxychinon ist, das zwei Seitenketten enthält, $C_6HO_2(OH)(C_nH_{2n+1})C_nH_{2n-1})$, deren Constitution noch zu ermitteln ist.

Pipitzahoïnsäure krystallisirt aus verdünntem Weingeist oder Benzol in schönen, goldgelben Blättchen und aus Aether in schief rhombischen Tafeln, welche bei 102⁰ bis 103⁰ schmelzen, leicht sublimiren und mit

[1]) Krafft u. Steinmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2982. [2]) Ann. Chem. Pharm. 95, 88. [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 709 und 715; Ann. Chem. Pharm. 237, 90. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 936.

Wasserdampf flüchtig sind. Ihre Lösung in Alkalien hat die Farbe des Kaliumpermanganats; sie wird daraus durch Kohlendioxid wieder gefällt. Reductionsmittel verwandeln sie in die farblose Hydropipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{18}(OH)_3$, welche sich an der Luft wieder rasch oxydirt.

Anilidopipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{18}O_2(OH)NH \cdot C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf die Lösung der Säure und krystallisirt in dunkelpurpurfarbigen, glänzenden, bei 133° schmelzenden Nadeln, welche beim Erhitzen mit Ammoniak in Amidopipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{18}O_2(OH)NH_2$, übergehen, die aus Weingeist in braunrothen glänzenden Nädelchen krystallisirt, bei 151° schmilzt und sich in Alkalien mit tiefblauer Farbe löst.

Oxypipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{18}O_2(OH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine heisse, weingeistige Lösung der Anilidosäure und krystallisirt aus Aether oder Benzol in schönen, rothen Blättern, welche bei 138° schmelzen und sich in Alkalien mit Purpurfarbe lösen.

Alkohole, $C_nH_{2n-6}O$.

(698) Die folgenden Verbindungen sind ihrer empirischen Formel nach homolog mit Benzylalkohol und werden daher hier beschrieben, obwohl ihre Constitution noch unbekannt ist.

Cynanchol, $C_{15}H_{24}O$. Die Schlingpflanze *Cynanchum acutum* wird in der Gegend des Oxus für sehr giftig und besonders den Kameelen schädlich gehalten. Sie enthält einen Milchsaft, welchen Butlerow untersuchte, aber kein Gift darin fand. Dagegen entdeckte er einen krystallinischen Körper, welchem er obigen Namen gab [1]). Wie Hesse fand, ist Cynanchol ein Gemisch zweier Verbindungen, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol trennen lassen [2]).

Cynanchin krystallisirt in grossen, breiten, glänzenden Blättern, welche bei 148° bis 149° schmelzen, schwer in kaltem und leicht in heissem Weingeist löslich sind.

Cynanchocerin bildet lanzettförmige Nadeln, schmilzt bei 145° bis 146° und löst sich leicht in heissem, aber fast nicht in kaltem Alkohol.

Ob diese Verbindungen wirklich Alkohole sind, ist noch zu beweisen. Keinesfalls sind sie Phenole, da sie sich in Alkalien nicht lösen. Sie können aber auch Aether sein; um dieses zu prüfen, erhitzte Butlerow etwas Cynanchol mit Jodwasserstoff und erhielt eine geringe Menge eines flüchtigen Jodids, neben einem amorphen, in Alkalien unlöslichen Rückstand, was für die Aethernatur spricht.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **180**, 352. [2]) Ibid. **192**, 182.

Lactucerol oder Lactucerylalkohol, $C_{18}H_{30}O$. Der Giftlattich (*Lactuca virosa*) enthält einen Milchsaft, welcher eingetrocknet das deutsche Lactucarim bildet, das in Zell an der Mosel gewonnen wird, wo man die Pflanze auf den Abhängen ansäet[1]). Dasselbe enthält in grösserer Menge einen krystallinischen Körper, welcher Lactucerin genannt wurde. Wie Hesse fand, ist dasselbe ein Gemisch der Essigester zweier isomerer Alkohole[2]). Um sie darzustellen, zieht man Lactucarium mit Ligroïn aus, dampft die Lösung ein und erschöpft sie mit Alkohol, welcher Lactucerin auflöst, welches man durch Umkrystallisiren reinigt, mit weingeistigem Kali verseift und die Alkohole mit Wasser fällt, wäscht und trocknet.

α-Lactucerol scheidet sich, wenn man das Gemisch mit wenig Alkohol auskocht, beim Erkalten ab und wird durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. Aus Alkohol von 90 Procent krystallisirt es in zarten, langen, dem Caffeïn ähnlichen, seideglänzenden Nadeln mit einem Molecül Wasser und aus Aether oder Chloroform scheidet es sich in wasserfreien Nadeln ab. Es schmilzt bei 179^0 und lässt sich im Kohlensäurestrom verflüchtigen. Seine Lösungen sind rechtsdrehend.

α-Lactucerylacetat, $C_{18}H_{29}.C_2H_3O_2$, erhält man durch Erhitzen des Alkohols mit Acetanhydrid; es krystallirt aus heissem Weingeist in Blättchen und schmilzt bei 210^0.

β-Lactucerol krystallisirt aus Weingeist nur schwierig, dagegen leicht aus Aether oder Chloroform in langen, silberglänzenden Nadeln. Seine Lösungen drehen schwächer als die der α-Verbindung.

β-Lactucerylacetat krystallisirt in bei 230^0 schmelzenden Blättchen.

Sycocerylalkohol, $C_{18}H_{30}O$. Unter den Producten, welche 1855 in Paris ausgestellt waren, befand sich ein Harz, das in Neusüdwales von *Ficus rubiginosa* erhalten wurde, und von dem man sich technische Anwendung versprach. Es wurde von Warren de la Rue und H. Müller untersucht, welche darin, neben einem Harz und Kautschuk, einen krystallinischen Körper fanden, den sie als Acetat eines Alkohols erkannten, welchem sie obigen Namen gaben (σῦκον, Feige; κυρός, Wachs). Der harzige Bestandtheil ist leicht in kaltem Alkohol löslich; aus dem Rückstande zieht kochender Alkohol das Acetat aus, welches man durch eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol verseift.

Sycorylalkohol krystallisirt aus warmem Alkohol in seideglänzenden, dem Caffeïn ähnlichen Nadeln, welche gewöhnlich Wavelitt ähnliche Massen bilden, und bei etwa 90^0 schmelzen und von Acetylchlorid wieder in das Acetat verwandelt werden.

Sycocerylacetat, $C_{18}H_{29}.C_2H_3O$, krystallisirt aus Weingeist in kleinen Blättchen und aus Aether in sechsseitigen Tafeln, welche bei

1) Flückiger, Pharmakognosie, 180. 2) Ann. Chem. Pharm. **234**, 243.

118° bis 120° schmelzen. Bei der Destillation erleidet es nur geringe Zersetzung.

Sycorylbenzoat, $C_{18}H_{29}.C_7H_5O_2$, entsteht beim Erhitzen des Alkohols mit Benzoylchlorid und krystallisirt aus Benzol in Prismen [1]).

Cinchol oder Cinchylalkohol, $C_{20}H_{34}O$. Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass die Chinarinden, neben Chinin und anderen Alkaloïden, eine Art Fett oder Wachs enthalten, das erst genauer von Hesse untersucht wurde, welcher fand, dass in demselben isomere Alkohole enthalten sind. Von diesen findet sich Cinchol in allen ächten, von verschiedenen Cinchonaarten abstammenden Chinarinden. Um es darzustellen, erschöpft man sie mit Ligroïn, verdunstet, krystallisirt den Rückstand aus Weingeist um, erhitzt das rohe Cinchol mit Acetanhydrid und reinigt das so erhaltene Acetat durch weiteres Umkrystallisiren und zerlegt es schliesslich durch alkoholisches Kali.

Cinchol krystallisirt aus Weingeist in langgestreckten Blättchen oder breiten Blättern mit einem Molecül Wasser, das beim Erwärmen oder über Schwefelsäure entweicht. Es schmilzt bei 139° und verflüchtigt sich im Wasserstoffstrom beim Erhitzen, wie es scheint, unzersetzt.

Cinchylacetat, $C_{20}H_{33}.C_2H_3O_2$, krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 124° schmelzen. Seine Lösung in Chloroform ist, wie auch die des Chinchols, linksdrehend.

Cupreol oder Cupreylalkohol, $C_{20}H_{34}O$, kommt, neben Chinin, in den Cuprearinden (*Remijia pedunculata*; *R. Purdieana*) und neben Cinchol in einigen ächten Chinarinden vor. Man stellt es wie das letztere dar. Es krystallisirt aus Weingeist in atlasglänzenden Blättern mit einem Molecül Wasser und aus Ligroïn in langen, zarten, wasserfreien Nadeln, schmilzt bei 140° und verflüchtigt sich im Wasserstoffstrome. Seine Lösung in Chloroform dreht stärker links als die des Cinchols.

Cupreylacetat krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 126° [2]).

Querbrachol oder Querbrachylalkohol, $C_{20}H_{34}O$, findet sich in der weissen Querbrachorinde (*Aspisdosperma Querbracho*), welche ausserdem Alkaloïde enthält und in Südamerika als Arzneimittel dient. Hesse fand es auch in einigen Chinarinden. Man erhält es durch Ausziehen mit Ligroïn und Umkrystallisiren aus Weingeist. Es krystallisirt in zarten Blättchen, die ebenfalls Wasser enthalten, das sie leicht abgeben, schmilzt bei 125°, verflüchtigt sich ohne Zersetzung und lenkt weniger stark nach links ab, als Cinchol.

Querbrachylacetat bildet zarte, wasserfreie, bei 115° schmelzende Blättchen [3]).

[1]) Phil. Trans. 1860, 43; Jahresber. Chem. 1861, 637. [2]) Ann. Chem. Pharm. **228**, 288; **234**, 375. [3]) Ibid. **211**, 272.

Ilicylalkohol, $C_{25}H_{44}O$, fand Personne im Vogelleim, den man durch eine Art Gährung aus dem inneren Theil der Rinde der Stechpalme (*Ilex aquifolium*) gewinnt. Um den Alkohol darzustellen, trocknet man den Vogelleim bei 100° und zieht den Rückstand mit Chloroform oder Ligroïn aus, welcher Ester des Ilicyls löst, die man durch Erhitzen mit alkoholischem Kali zersetzt.

Ilicylalkohol ist in schwachem Weingeist kaum, in starkem leicht löslich und bildet perlmutterglänzende Krystalle, welche bei 175° schmelzen, beim stärkeren Erhitzen sich verflüchtigen und einen aromatisch riechenden Dampf geben.

Ilicylacetat, $C_{25}H_{43}.C_2H_3O$, bildet Krystalle, welche bei 204° bis 206° schmelzen [1]).

Mochylalkohol, $C_{26}H_{46}O$, findet sich als Palmitinsäureester in *tori-mochi* oder japanesischem Vogelleim, welcher aus *Mochi-no-ki* oder *Ilex integra* bereitet wird. Er gleicht dem Ilicylalkohol, schmilzt bei 234° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Mochylen, $C_{26}H_{44}$, welches ein dickes Oel ist. Neben ihm kommt Ilicylilalkohol, $C_{22}H_{38}O$, vor, welcher schon bei 172° schmilzt. Beide Alkohole verwandeln sich beim Erhitzen mit Palmitinsäure in eine dem gereinigten Vogelleim vollständig gleiche Substanz [2]).

Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-8}.

(699) Isopropylbutenylbenzol oder Isopropylphenylbutylen, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH{=}CH.CH_2.CH_3$, erhielt Perkin, indem er die durch Erhitzen von Cuminaldehyd, Butyranhydrid und Natriumacetat erhaltene Cumenylangelicasäure mit Bromwasserstoff verband und das Product mit Sodalösung erhitzte. Es ist eine bei 242° bis 243° siedende Flüssigkeit, welche ähnlich wie Cuminaldehyd, aber schwächer und mehr obstähnlich riecht und bei 15° das specif. Gewicht 0·8875 hat.

Isopropylphenylbutylenbromid, $C_{13}H_{18}Br_2$, krystallisirt aus Weingeist in durchsichtigen Tafeln und schmilzt bei 77° [3]).

β-Isopropylbutenylbenzol oder Isopropylphenylisobutylen, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH{=}C(CH_3)_2$, stellte Perkin durch Kochen eines Gemisches von Isobutyranhydrid, Cuminaldehyd und Natriumisobutyrat dar. Es siedet bei 234° bis 235°, hat bei 15° das specif. Gewicht 0·889 und bildet ein flüssiges Dibromid [4]).

1) J. und J. Personne, Bull. Soc. chim. 42, 150. 2) Divers und Kawakita, Journ. chem. Soc. 1888, 1, 268. 3) Ibid. 1877, 2, 665. 4) Ibid. 1879, 1, 141.

A l k o h o l e , $C_nH_{2n-8}O$.

(700) Dieselben sind ihrer empirischen Formel nach mit Zimmtalkohol isomer; über ihre Constitution wissen wir aber nichts.

Cholesterin oder Cholesterylalkohol, $C_{26}H_{43}.OH$. Green machte 1788 auf eine eigenthümlich fette Materie in den Gallensteinen aufmerksam. Dieses Gallensteinfett wurde dann von Fourcroy mit Wallrath und Leichenwachs in eine Gruppe zusammengestellt (Bd. III, §. 473), worauf Chevreul die Verschiedenheit dieser Körper zeigte und das Fettwachs der Gallensteine Cholesterin nannte (*cholestérine, de χολὴ et στερεός, bile solide*) [1]).

Dasselbe findet sich auch in der Galle, im Gehirn, in den Nerven, in der Milz, im Blut, in der Milch, in den Excrementen, in verschiedenen hydropischen Flüssigkeiten, im Leberthran und anderen Thierfetten, in Fischeiern u. s. w. Man hat es auch im Peruguano aufgefunden, und im Wollfett kommt es theils frei, theils in Form von Estern vor. Dass es ein Alkohol ist, hat Berthelot nachgewiesen, welcher verschiedene seiner Ester darstellte [2]).

Aus Gallensteinen, welche häufig fast ganz daraus bestehen, erhält man es, indem man sie als Pulver mit Wasser auskocht und den Rückstand aus Weingeist umkrystallisirt. Man kann sie auch mit Benzol erschöpfen, dasselbe dann abdestilliren und den Rückstand durch Krystallisation weiter reinigen [3]).

Hat man keine Gallensteine zur Verfügung, so kann man es aus Galle darstellen, welche man zu einem dünnen Syrup eindampft und dann mit Aether ausschüttelt. Gehirn enthält etwa 0·4 Proc. Cholesterin und 80 Proc. Wasser. Vermischt man dasselbe mit so viel gebranntem Gyps, dass alles Wasser gebunden wird, pulvert die harte Masse, zieht sie mit Aether aus und kühlt die Lösung auf 0^0 ab, so scheidet sich Fett aus. Verdampft man nun die filtrirte Lösung, so bleibt unreines Cholesterin zurück, das man durch Kochen mit weingeistigem Kali von noch anhängendem Fette befreit und aus Alkohol umkrystallisirt [4]).

Cholesterin krystallisirt aus Chloroform in Nadeln, welche bei 145^0 bis 146^0 schmelzen, und aus Weingeist oder Aether in Blättchen oder monoklinen Tafeln mit einem Molecül Wasser, welches über Schwefelsäure oder bei 100^0 entweicht. In Wasser ist es nicht, in kaltem Weingeist kaum löslich, löst sich aber in heissem Alkohol, Aether und Chloroform. Seine Lösungen sind linksdrehend. Im Vacuum destillirt es ober-

[1]) Recherches sur les corps gras etc., 153. Im Original steht *σερεά*, statt *στερεός*; es enthält überhaupt viele Druckfehler; s. Errata. [2]) Salkowski, Zeitschr. anal. Chem. 26, 557. [3]) Thudichum, Fresenius' Zeitschr. 1, 122. [4]) Walitzky, Beilstein's Handb. 2, 678.

halb 360° (Chevreul); auch unter gewöhnlichem Druck verflüchtigt es sich, wenn man vorsichtig erhitzt. Mit Brom verbindet es sich zu dem Dibromid, $C_{26}H_{44}Br_2O$, welches in dünnen Nadeln krystallisirt [1]).

Cholesterin giebt einige charakteristische Reactionen. Bringt man es mit Schwefelsäure und wenig Jod zusammen, so tritt eine violette Färbung ein, welche in Blau, Grün und schliesslich in Roth übergeht. Schüttelt man seine Lösung in Chloroform mit dem gleichen Raumtheil Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1·76, so färbt sie sich purpurroth und die Säure zeigt eine grüne Fluorescenz. Giesst man nun einige Tropfen der Chloroformlösung in eine Schale, so geht die Farbe in Blau, Grün und endlich in Gelb über [2]). Verdampft man etwas Cholesterin mit Salpetersäure, so bleibt ein gelber Rückstand, welcher noch warm von Ammoniak roth gefärbt wird. Die Farbe wird von Kalilauge nicht verändert, wodurch man Cholesterin von Harnsäure unterscheiden kann [3]).

Um Cholesterin nachzuweisen, erhitzt man die betreffende Substanz mit Benzoëanhydrid, wobei das charakteristische, unten beschriebene Benzoat entsteht [4]).

Cholesterylchlorid, $C_{26}H_{43}Cl$, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Phosphorpentachlorid auf Cholesterin und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, bei 97° schmelzenden Nadeln [5]), die violette Fluorescenz zeigen [6]).

Erhitzt man es mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, so entsteht Cholesterylen, $C_{26}H_{42}$, welches schwer in Weingeist, leicht in Aether löslich ist und in langen, durchsichtigen, bei 80° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Kocht man das Chlorid mit Weingeist und Natriumamalgam, so entsteht Hydrocholesterylen, $C_{26}H_{44}$, welches federbartartige, bei 90° schmelzende Krystalle bildet [7]).

Cholesterylacetat, $C_{26}H_{43}.C_2H_3O_2$, erhält man durch Erhitzen von Cholesterin mit Essigsäure, Acetylchlorid oder Acetanhydrid (Raýman). Es krystallisirt aus Weingeist in kleinen, bei 113° schmelzenden Nadeln.

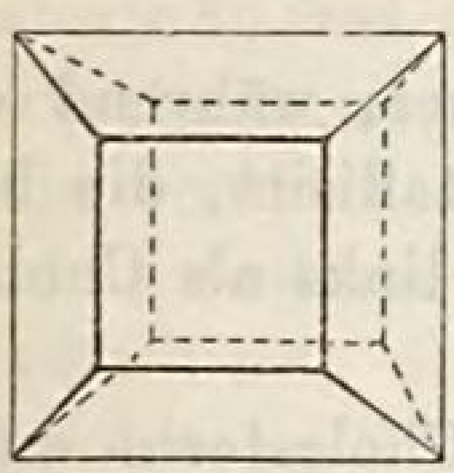
Cholesterylbutyrat, $C_{26}H_{43}.C_4H_7O_2$, erhielt Berthelot durch Erhitzen von Cholesterin mit Buttersäure auf 200° als eine leicht schmelzbare Masse.

Cholesterylstearat, $C_{26}H_{43}.C_{18}H_{35}O_2$, krystallisirt in kleinen, bei 65° schmelzenden Nadeln.

1) Wislicenus und Moldenhauer, Ann. Chem. Pharm. **146**, 178. 2) Hesse, ibid. **211**, 283; Salkowski, Fresenius' Zeitschr. **11**, 443. 3) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **115**, 313. 4) Schulze, Fresenius' Zeitschr. **17**, 174. 5) Berthelot, Ann. chim. phys. [3] **56**, 54; Löbisch, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 510. 6) Raýman, Bull. Soc. chim. **47**, 898. 7) Walitzky, Beilstein's Handbuch **2**, 129 und 131.

Cholesterylbenzoat, $C_{26}H_{43}.C_7H_5O_2$, ist in siedendem Alkohol fast unlöslich und krystallisirt aus Aether in charakteristischen, rechtwinkeligen Tafeln (Fig. 24), welche bei 150⁰ bis 151⁰ schmelzen.

Fig. 24.



Cholesterylamin, $C_{26}H_{43}.NH_2$, bildet sich beim Erhitzen des Chlorids mit weingeistigem Ammoniak und krystallisirt in kleinen, irisirenden Blättchen, welche bei 104⁰ schmelzen und dabei eine auffällige, dem Edelopal ähnliche, blauviolette Fluorescenz zeigen, welche Erscheinung auch beim Schmelzen des Chlorids eintritt (Loebisch).

Dinitrocholesterin, $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$, entsteht durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Cholesterin und krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen. bei 120⁰ bis 121⁰ schmelzenden Nadeln [1]).

(701) Isocholesterin, $C_{26}H_{44}O$, findet sich, neben Cholesterin, im Wollfett. Durch Ausziehen mit Alkohol geht letzteres in Lösung, wäh-
seine Ester und die des Isocholesterins zurückbleiben. Man verseift
rend dieses Gemisch mit alkoholischem Kali in verschlossenen Gefässen bei 100⁰, dampft die Lösung ein und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Nach dem Verdampfen desselben bleiben die zwei isomeren Alkohole zurück, welche man mit der vierfachen Menge Benzoësäure auf 200⁰ erhitzt und die Benzoate dann aus Aether krystallisirt, wobei sie sich in ihren charakteristischen Formen ausscheiden, welche man durch Schlemmen trennt und sie dann wieder verseift.

Isocholesterin scheidet sich aus der verdünnten, weingeistigen Lösung in Flocken ab, während die concentrirte zu einer Gallerte erstarrt. Aus Aether oder Aceton krystallisirt es in feinen durchsichtigen Nadeln, die bei 137⁰ bis 138⁰ schmelzen. Es ist rechtsdrehend und giebt mit Chloroform die Cholesterinreaction [2]).

Sein Chlorid und Acetat sind harzartig; das Stearat bildet feine, bei 72⁰ schmelzende Nadeln.

Isocholesterylbenzoat krystallisirt aus Aether in mikroskopischen und aus Aceton in zu Büscheln vereinigten, glänzenden, bei 190⁰ bis 191⁰ schmelzenden Nadeln.

Phytosterin oder Phytosterylalkohol, $C_{26}H_{43}O$, wurde von Benecke in den Hülsenfrüchten, den Mandeln, und anderen Samen aufgefunden und für Cholesterin gehalten [3]), bis Hesse, welcher es aus der Calabarbohne darstellte, seine Verschiedenheit erkannte und ihm obigen Namen gab [4]) (φυτόν, Pflanze). Es ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet und findet sich auch im Weizen, Mais, Baumwollensamen und wohl in allen Samen, so wie in den daraus erhaltenen fetten Oelen, in vielen

[1]) Preis u. Raymann, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 224. [2]) Schulze, Journ. prakt. Chem. [2] **7**, 163; **25**, 458. [3]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 249. [4]) Ibid. **192**, 175.

Pilzen, in der Zuckerrübe [1]) u. s. w. Man erhält es am besten aus Saaterbsen, welche man mit Ligroïn auszieht, die Lösung eindampft und den Rückstand auf Fliesspapier bringt, das eine ölige Beimischung aufsaugt, worauf man aus Weingeist umkrystallisirt (Hesse).

Phytosterin bildet Blätter mit einem Molecül Wasser, während es aus Aether oder Chloroform in wasserfreien Nadeln krystallisirt, die bei 132⁰ bis 133⁰ schmelzen. Es dreht weniger stark nach links als Cholesterin, giebt aber mit Chloroform dieselbe Reaction [2]).

Während Leberthran und andere Thierfette nur Cholesterin enthalten, findet sich in den Samenölen stets Phytosterin, das aber im Palmöl nicht enthalten ist und im Olivenöl nur in geringer Menge vorkommt. Man kann daher eine Verfälschung des Leberthrans mit Samenölen leicht erkennen, indem man das Cholesterin daraus isolirt. Dasselbe, wenn rein, krystallisirt aus Alkohol in den charakteristischen Tafeln, die bei 146⁰ schmelzen, während, wenn zugleich Phytosterin zugegen ist, der Schmelzpunkt sich erniedrigt und man unter dem Mikroskop dessen nadelförmige Krystalle leicht neben denen des Cholesterins erkennen kann. Da Olivenöl nur sehr wenig Phytosterin, Baumwollsamenöl relativ viel enthält, so lässt sich wahrscheinlich auch eine Verfälschung des ersteren mit letzterem, welche häufig vorkommt, nicht unschwer nachweisen [3]).

Phytosterylacetat, $C_{26}H_{43}.C_2H_3O_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in atlasglänzenden, bei 120⁰ schmelzenden Blättchen [4]).

Paracholesterin, $C_{26}H_{44}O$, ist ein Bestandtheil der Lohblüthe (*Aethalium septicum*), ein auf alten Lohhaufen wachsender Schleimpilz. Es krystallisirt aus Weingeist in Blättern mit einem Molecül Wasser, aus Aether oder Chloroform in seideglänzenden, bei 134⁰ bis 134·5⁰ schmelzenden Nadeln [5]). Es dreht schwächer nach links als Phytosterin und giebt die Chloroformreaction (Schulze).

Paracholesterylbenzoat, $C_{26}H_{43}.C_7H_5O_2$, krystallisirt aus Aether in dünnen, glänzenden, länglichen, rechteckigen Blättchen, welche bei 127⁰ bis 128⁰ schmelzen.

Caulosterin, $C_{26}H_{44}O$, findet sich in der Wurzel und dem Stengel (*caulis*, *καυλος*) der im Dunkeln gezogenen Keimlinge der gelben Lupine. Es ist ebenfalls linksdrehend und giebt die Chloroformreaction, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Blättern mit einem Molecül Krystallwasser, das bei 100⁰ entweicht und schmilzt bei 158⁰ bis 159⁰. Sein Benzoat krystallisirt aus Aether in dünnen, glänzenden Blättchen [6]).

Daucosterin, $C_{26}H_{44}O$. In der Möhre (*Daucus Carota*) findet sich ein rother Farbstoff, welcher Carotin genannt wird, neben einem

[1]) Lippmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 3201. [2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **211**, 283. [3]) Salkowski, Fresenius' Zeitschr. **26**, 557. [4]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **228**, 296. [5]) Reinke und Rodewald, ibid. **207**, 229. [6]) Schulze u. Barbieri, Journ. prakt. Chem. [2] **25**, 159.

farblosen Körper, welchen Husemann Hydrocarotin nannte, weil er glaubte, dasselbe unterscheide sich nur vom Carotin durch einen Mehrgehalt von Wasserstoff [1]). Nach Arnaud ist es identisch mit Phytosterin [2]), was Reinitzer widerlegte, indem er zeigte, dass es ein neues Cholesterin ist, für das er den Namen Hydrocarotin beibehielt. Die Möhre enthält etwa 0·01 Proc. desselben, welches aus Aceton in langen Nadeln und aus Methylalkohol in grossen, permutterglänzenden Blättern krystallisirt, die Krystallwasser enthalten, das leicht entweicht. Es schmilzt bei 137°, ist linksdrehend und giebt die Chloroformreaction. Sein Acetat bildet bei 127·5° schmelzende Schüppchen, und das Benzoat krystallisirt in schönen, dem Cholesterylbenzoat sehr ähnlichen Täfelchen, welche bei 145° schmelzen [3]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 200. [2]) Compt. rend. **102**, 1319. [3]) Reinitzer, Monatsh. Chem. **7**, 597.

Gruppe der Terpene und Campher.

(702) Die Nadelhölzer sind reich an Harzen und flüchtigen Kohlenwasserstoffen; ein Gemisch derselben ist der aus den Rinden vieler dieser Bäume ausfliessende oder durch Einschnitte gewonnene Harzsaft, welcher Terpentin genannt wird und den Alten bekannt war. Dioskorides berichtet, dass man aus diesem Harze das Harzöl (*πισσέλαιον*) absondere, indem man es mit Wasser koche und Wolle darüber aufhänge, die, wenn sie von aufsteigendem Dunste durchnässt sei, in ein Gefäss ausgedrückt werde. Dasselbe erzählt Plinius: *E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra halitum ejus expansis, atque ita expressis; — — — color oleo fulvus.*

Mit der weiteren Ausbildung der Destillation wurde das Terpentinöl häufiger dargestellt und gleich dem Weingeist *aqua ardens* genannt. Marcus Graecus, der im achten Jahrhundert, nach Einigen später, gelebt haben soll, giebt folgende Vorschrift: *Recipe terebinthinam, et destilla per alambicam aquam ardentem, quam impones in vino cui applicatur candela et ardebit ipsa.* Libavius behandelt es in einem Zusatz zum Capitel von dem Weingeist; selten wurde es in früher Zeit als Oel bezeichnet, wie von Arnoldus Villanovanus im 13. Jahrhundert, und von Johann von St. Amando, einem Arzt in Tournay im 15. Jahrhundert, welcher sagt: *Oleum de terebinthina fit similiter per sublimationem, et est clarum ut aqua fontis, et ardet ut ignis graecus* (Bd. II, 2. Aufl., §. 54).

Libavius nennt es gewöhnlich *spiritus terebinthinae*, und Lemery *esprit de therebentine*, welcher indessen 1700 hervorhebt, dass dieser Geist eigentlich *une huille aetherée* sei.

Andere flüchtige Oele wurden vom 13. Jahrhundert an bekannt. Raymund Lull sagt, dass man solche bei Destillation vieler Pflanzen mit Wasser erhalte, und spricht, wie auch Arnoldus Villanovanus, namentlich vom Rosmarinöl. Sehr viele ätherische Oele wurden von Paracelsus' Anhängern dargestellt, bei ihrem Bemühen, aus den Pflanzen die Quintessenz auszuziehen.

Lange Zeit glaubte man, dass der eigenthümliche Geruch dieser Oele nicht ihnen an und für sich zukomme, sondern von einer damit verbundenen Substanz herrühre. Dieser Riechstoff, der ein höchst subtiler und kaum wägbarer Körper sei, wurde von Boerhave 1732 *spiritus rector* genannt. Macquer meinte 1778, derselbe sei ein wahres Gas, und Fourcroy widmete in seinem *Elemens d'histoire naturelle et de chimie* 1794 diesem *arôme* ein eigenes Capitel; vier Jahre später aber suchte er zu beweisen, dass der Geruch den Oelen selbst und nicht einer Beimischung zukomme, welche Ansicht bald allgemein angenommen wurde.

Die nähere Untersuchung ergab, dass viele dieser Oele, wie Terpentinöl, Citronenöl u. s. w., die allgemeine Formel $C_{10}H_{16}$ haben, und dass auch in anderen ätherischen Oelen isomere Kohlenwasserstoffe, häufig neben anderen Verbindungen, vorkommen. Durch Einwirkung von Hitze oder Schwefelsäure wurden daraus isomere oder polymere Kohlenwasserstoffe erhalten. Man beobachtete ferner, dass Terpentinöl sich mit dem Chlorwasserstoff zu der krystallinischen Verbindung $C_{10}H_{16}, HCl$ vereinigte, neben welcher sich zugleich eine isomere Flüssigkeit bildete, während Citronenöl die feste Verbindung $C_{10}H_{16}(ClH)_2$ lieferte. Auch mit Wasser verbindet sich Terpentinöl unter gewissen Bedingungen zu dem krystallisirten Hydrat $C_{10}H_{16} + 2H_2O$, welches auch aus anderen ätherischen Oelen erhalten wurde [1]).

Berthelot, welcher das Terpentinöl und seine Derivate ausführlich untersuchte, kam mit Berücksichtigung der früheren Resultate zu folgenden Ergebnissen:

Dasselbe existirt in zwei optisch isomeren Modificationen, das linksdrehende Terebenten und das rechtsdrehende Australen (§. 704). Beide vereinigen sich mit Chlorwasserstoff zu den obigen isomeren Chlorhydraten, während concentrirte Salzsäure bei längerer Einwirkung ein Dichlorhydrat bildet, welches identisch mit dem aus Citronenöl erhaltenen zu sein scheint. Ausserdem existirt noch eine ziemlich lose, flüssige Verbindung von $C_{10}H_{16}(ClH)_2 + 2(C_{10}H_{16}, ClH)$. Die festen Monochlorhydrate liefern bei vorsichtiger Abspaltung von Salzsäure die krystallinischen, isomeren Kohlenwasserstoffe Terecamphen und Austracamphen, welche ebenfalls optisch verschieden sind, während unter anderen Umständen ein inactives Camphen entsteht (§. 706). Dieselben bilden ebenfalls ein Monochlorhydrat, aus dem man sie wieder unverändert abscheiden kann.

Beim Erhitzen für sich geht Terpentinöl in Isotereben oder Austratereben über, welches sich mit Chlorwasserstoff wie Citronenöl zu einem Dichlorhydrat vereinigt und in der Mitte zwischen Terpentinöl und Citronenöl steht.

Er giebt dann folgendes Resumé:

[1]) Dumas, Ann. Chem. Pharm. 6, 245; Blanchet u. Sell, ibid. 6, 259; Blanchet, ibid. 7, 154; Souberan und Capitaine, ibid. 34, 311; Deville, ibid. 37, 176; 71, 349; Wiggers, ibid. 33, 358; 57, 247; s. auch ibid. 51, 390.

„In der That ist nach den bekannten Thatsachen der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, wenn in gewissen, unter seinen natürlichen Zuständen — dem als Terebenten z. B. — genommen, der Ausgangspunkt für zwei Reihen:

1) einer einatomigen, der Campholreihe (Monochlorhydrat oder Chlorwasserstoffsäure-Campholäther, $C_{10}H_{17}Cl$, Camphene, $C_{10}H_{16}$, Campholalkohole, $C_{10}H_{16}O$);

2) einer zweiatomigen, der Terpilreihe (Dichlorhydrate, Terpilen, Hydrate, $C_{10}H_{20}O_2$).

„Jede dieser beiden Reihen bildet eine grössere Gruppe, welche sich wieder in secundäre Reihen (Australen, Terebenten u. s. w.) theilt, deren parallele und isomere Glieder sich zu je zweien entsprechen; jede hat als Typus einen inactiven Kohlenwasserstoff, nämlich in der ersten Gruppe das Camphen und in der zweiten Gruppe das Terpilen" [1]).

Ausserdem soll noch das Terpentinöl durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure in das inactive Tereben übergehen, welches sich mit Salzsäure zu einem Semihydrochlorat, $(C_{10}H_{16})_2HCl$, verbindet.

Da man fand, dass die isomeren Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$, in näherer Beziehung zu Campher standen, wurden sie Camphene genannt, welcher Name ungeeignet erschien, da später, wie oben erwähnt, Berthelot mit diesem Namen einen bestimmten Körper als Camphen bezeichnete, weshalb man sie jetzt Terpene nennt [2]). Dass dieselben mit dem Cymol nahe verwandt sind, wurde erst später erkannt (§. 631). Man glaubte, dass eine ungemein grosse Zahl derselben existire, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften, wie optisches Verhalten, Geruch, Siedepunkt u. s. w., unterschieden, und dass ausser den physikalisch isomeren auch zahlreiche chemisch isomere Terpene existirten.

Licht auf diesen verwirrten Gegenstand warfen erst die Untersuchungen von Tilden. Derselbe und Shenstone fanden, dass man sie in zwei Classen theilen kann; die der ersten sieden gegen 160° und die der zweiten bei 174°. Beide vereinigen sich mit Nitrosylchlorid und bilden Verbindungen, $C_{10}H_{16}NOCl$, welche sich scharf von einander unterscheiden [3]). Später zeigte er, dass die der ersten Classe, wozu Terpentinöl gehört, mit Chlorwasserstoff ein festes Monochlorhydrat bilden, und dass das zugleich entstehende flüssige Chlorhydrat ein Gemisch von Cymol, dem Monochlorhydrat und Dichlorhydrat ist, welches letztere leicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die höher siedenden Terpene, wie folgende, entsteht:

Citren aus Citronenöl,
Hesperiden aus Orangenöl,
Bergamen aus Bergamottöl,

1) Ann. Chem. Pharm. **84**, 350; **110**, 367; Suppl. **2**, 226. 2) Kekulé, Lehrb. **2**, 464. 3) Journ. chem. Soc. **31**, 554.

Carven aus Kümmelöl,
Terpen aus Fichtennadelöl,
Terpen aus Harzessenz.

Verschieden von diesen ist das im schwedischen und russischen Terpentinöl enthaltene Sylvestren, das ebenfalls ein charakteristisches Dichlorhydrat bildet [1]).

Riban hatte schon vorher gefunden, dass das Tereben, welches durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Terpentinöl entsteht, ein Gemisch von Cymol und einem Terpen ist, welches er für das reine Tereben hielt. Armstrong und Tilden zeigten aber, dass letzteres neben Camphen ein Terpen enthält, für das sie den Namen Terpilen beibehielten [2]) und das auch durch Erhitzen des Terpendihydrochlorats mit Wasser und des Terpentinhydrats mit verdünnter Schwefelsäure entsteht.

Vollständige Aufklärung über diesen Gegenstand brachten indess erst die ausführlichen Untersuchungen Wallach's. Nach demselben existiren acht chemisch verschiedene Terpene, welche sich in drei Gruppen ordnen lassen:

Pinen	Limonen	Terpinen
Camphen	Dipenten	Phellandren
	Sylvestren	
	Terpinolen	

Pinen, welches in zwei optisch isomeren Formen existirt, kommt im Terpentinöl und anderen ätherischen Oelen vor und bildet ein Monohydrochlorid, das durch Abspaltung von Salzsäure in Camphen übergeht. Dasselbe vereinigt sich ebenfalls mit einem Molecül Salzsäure und lässt sich aus dieser Verbindung wieder unverändert abscheiden.

Die Terpene der zweiten Gruppe sind dadurch charakterisirt, dass sie krystallinische Tetrabromide, $C_{10}H_{16}Br_4$, bilden, durch welche man sie leicht nachweisen kann. Pinen und Limonen gehen beim starken Erhitzen in Dipenten über, das ein Dihydrochlorid bildet, welches auch durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Pinen und von Chlorwasserstoff auf Limonen entsteht. Letzteres findet sich in verschiedenen ätherischen Oelen, während Sylvestren ein Product der trocknen Destillation des Kiefernholzes und eine sehr beständige Verbindung ist. Terpinolen und Terpinen sind Bestandtheile des Terpilens und weiterer Umwandlungsproducte des Dipentens, welches ebenfalls in der Natur vorkommt, wie auch Terpinen und Phellandren. Letztere zwei zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit Stickstofftrioxid krystallisirte Verbindungen, $C_{10}H_{16}N_2O_3$, bilden.

Der Geruch der reinen Terpene erinnert mehr oder weniger an Citronenöl oder Orangenöl, wodurch der *Spiritus rector* wieder zu Ehren gebracht ist.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1133. 2) Ibid. **12**, 1752.

Pinengruppe.

(703) Terpentinöl wird schon seit langer Zeit durch Destillation des Terpentins mit Wasser gewonnen, wozu man in Südwestfrankreich den von *Pinus maritima* benutzt. Das französische Terpentinöl besteht fast vollständig aus Linkspinen oder Terebenten, welches auch im Strassburger Terpentin (*Pinus Picea*), im venetianischen Terpentin (*Pinus Larix*) und im Canadabalsam (*Pinus balsamea*) vorkommt. Das englische Terpentinöl, welches so genannt wird, weil es von England in den europäischen Markt kommt, wird in den Vereinigten Staaten, namentlich in Nord-Carolina, aus dem Terpentin von *Pinus australis* dargestellt, indem man ihn ohne Wasserzusatz aus Kupferblasen destillirt und das Oel direct in den Fässern auffängt, in welchen es verschickt wird [1]). Dasselbe enthält Rechtspinen oder Australen, das auch, neben Sylvestren, im schwedischen und russischen Terpentinöl vorkommt, welches aber nicht aus Terpentin, sondern aus Kiefernholztheer (*Pinus sylvestris et P. Ledebourii*) gewonnen wird.

In der Schweiz stellt man ausserdem noch aus den Zapfen der Weisstanne (*Pinus Picea*) das Tannenzapfenöl oder Templinöl dar [2]). Dasselbe besteht aus linksdrehendem Pinen, hat einen sehr angenehmen, an Orangenblüthen erinnernden Geruch, während das aus dem Terpentin dieser Tanne frisch bereitete Oel citronenartig riecht [3]).

Das käufliche Terpentinöl enthält Oxydationsproducte und hat einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch; beim Erhitzen auf 250° bis 270° wird es zum Theil polymerisirt und zum Theil in das isomere Dipenten verwandelt. Leitet man seinen Dampf durch eine nicht ganz zur Rothgluth erhitzte Röhre, so bilden sich Isopren, C_5H_8, Heptin, C_7H_{12}, Toluol, Metaxylol, Cymol, Terpilen (Dipenten) und Polyterpene [4]), während bei Rothgluth man Benzol, Toluol, Metaxylol und Isomere, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen und Methylanthracen erhält, welche alle auch im Steinkohlentheer vorkommen [5]).

Chlor wirkt so heftig auf Terpentinöl ein, dass Entzündung eintreten kann, so, wenn man mit dem Oele getränktes Papier in Chlorgas bringt, wobei sich, unter Bildung von Salzsäure, fein vertheilter Kohlenstoff ausscheidet. Bei gemässigter Einwirkung entstehen Substitutionsproducte, oder es findet Addition statt. Brom verhält sich ähnlich. Fügt man Jod zu Terpentinöl, so löst es sich zunächst und dann tritt Verpuffung unter Entwickelung von Jodwasserstoff ein; setzt man es aber allmälig in kleinen Mengen zu und erwärmt, so bildet sich Cymol.

[1]) Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia, II. Ed., 605. [2]) Flückiger, Jahresb. Chem. 1855, 642. [3]) Blanchet und Sell, Ann. Chem. Pharm. 6, 262. [4]) Tilden, Journ. chem. Soc. **45**, 411. [5]) Schultz, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 113.

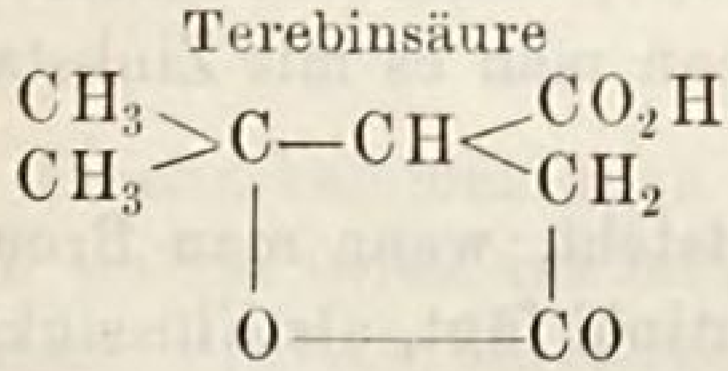
Terpentinöl absorbirt sehr leicht Sauerstoff, wobei sich Kohlendioxid, Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. bilden und schliesslich Verharzung stattfindet. Bei dieser langsamen Oxydation entsteht nach Schönbein auch Ozon, das mit dem Terpentinöl eine eigenthümliche, stark oxydirende Verbindung eingeht, während nach Kingzett sich das Peroxid, $C_{10}H_{14}O_4$, bildet, welches beim Erhitzen mit Wasser in Wasserstoffperoxid und Camphersäure zerfällt [1]):

$$C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O = C_{10}H_{16}O_4 + H_2O_2.$$

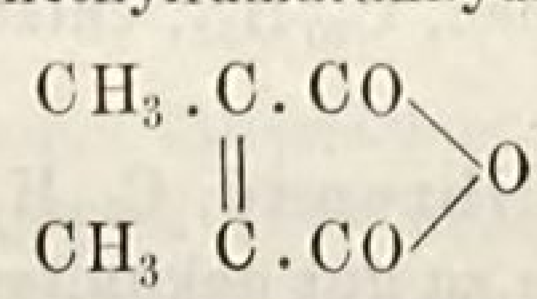
Die Entzündung des Terpentinöls durch Zusatz von rauchender Salpetersäure war im 17. Jahrhundert bekannt, sowie dass sich auch andere Oele so verhalten. Wie Geoffroy 1726 mittheilte, gelingt dieser Versuch besonders leicht, wenn man ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure anwendet, was Rouelle 1747 bestätigte.

Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure hat man eine Reihe verschiedener Producte erhalten, deren Constitution zum Theil erst in neuerer Zeit aufgeklärt wurde. Neben Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Paratoluylsäure und Terephtalsäure bilden sich Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, und Dimethylfumaranhydrid, $C_6H_6O_3$ [2]). Letztere Verbindungen haben folgende Constitution:

Terebinsäure



Dimethylfumaranhydrid



Chromsäurelösung oxydirt Terpentinöl zu Essigsäure, Terebinsäure, Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, deren Constitution unbekannt ist, und zugleich bildet sich etwas Phtalsäure [3]).

Leitet man Borfluorid in Terpentinöl, so verwandelt es sich in eine polymere, zähe, schillernde, gegen 300° siedende Flüssigkeit (Berthelot).

Da Terpentinöl sehr leicht Harze löst, wird es zur Bereitung von Lacken und Firnissen benutzt, sowie auch als Verdünnungsmittel für Oelfarben. Es wirkt stark antiseptisch und findet in der Medicin Verwendung, wie bei Bronchitis, wo es als Inhalation benutzt wird, während das alte oxydirte Oel als Antidot für Phosphorvergiftung dient. Innerlich gegeben, theilt es dem Urin den Geruch von Veilchen mit, was die Römer schon wussten; dasselbe hat auch statt, wenn man sich längere Zeit seinen Dämpfen aussetzt.

(704) Terebenten oder Linkspinen, $C_{10}H_{16}$, erhielt Berthelot, indem er französisches Terpentinöl mit Soda neutralisirte und dann unter

1) Journ. chem. Soc. **17**, 511; **18**, 210; **19**, 243. 2) Mielck, Ann. Chem. Pharm. **180**, 45; Bredt, ibid. **208**, 58; Roser, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 293, 1318 und 2381; Otto und Beckurts, ibid. **18**, 825; Frost, Ann. Chem. Pharm. **226**, 368; Erdmann, ibid. **228**, 176. 3) Fittig und Krafft, ibid. **208**, 74.

vermindertem Druck destillirte. Es kommt auch im Thymianöl und im Anisöl vor (Brühl), siedet bei 156° und hat bei 0° das specif. Gewicht 0·8767 [1]).

Australen oder Rechtspinen hat dieselben Eigenschaften, mit der Ausnahme, dass es die Polarisationsebene nach rechts dreht; ausser im Terpentinöl findet es sich auch im Wermuthöl und im Minzöl (*Mentha viridis*).

Nitropinen, $C_{10}H_{15}.NO_2$. Wenn man Terebenten mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht ein grünes Oel, das nicht rein erhalten wurde und welches von Ammoniak in Nitropinen verwandelt wird, ein gelbes Oel, das sich beim Erhitzen zersetzt.

Amidopinen, $C_{10}H_{15}.NH_2$, entsteht durch Reduction des Nitropinens und ist eine leichte, farblose, bei 197° bis 200° siedende Flüssigkeit, welche von Methyljodid in Pinyltrimethylammoniumjodid, $C_{10}H_{15}N(CH_3)_3J$, verwandelt wird, das in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt [2]).

Pinendichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, entsteht, wenn man Chlor in Terpentinöl bei — 15° einleitet und ist eine Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Salzsäure und Cymol zerfällt, welche Producte auch, neben einem Diterpen, $C_{20}H_{32}$, entstehen, wenn man es mit Zinkstaub auf 100° erhitzt [3]).

Pinendibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, entsteht, wenn man Brom durch eine Capillarröhre zu gut gekühltem Terpentinöl fügt, als Flüssigkeit, die beim Erwärmen mit Anilin in Cymol übergeht [4]).

Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$, bildet sich, wenn man Nitrosylchlorid in ein mit Salz und Eis abgekühltes Gemisch von englischem oder französischem Terpentinöl und Chloroform leitet, und ist ein schneeweisses, krystallinisches Pulver, welches vom weingeistigen Natron in Isonitrosopinen oder Pinoxim, $C_{10}H_{14}(N.OH)$, verwandelt wird, das aus heissem Weingeist in durchsichtigen, monoklinen Prismen krystallisirt, bei 129° schmilzt, leicht sublimirt und wenig in Wasser, aber leicht in heisser Natronlauge löslich ist [5]).

Setzt man Natriumäthylat zu seiner ätherischen Lösung, so entsteht ein Niederschlag von $C_{10}H_{14}(NONa)$, der beim Erwärmen mit Methyljodid in den Methyläther, $C_{10}H_{14}(NOCH_3)$, übergeht, welcher eine wie gelbe Rüben siedende Flüssigkeit ist [6]).

Pinenhydrochlorid oder Pinylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, wurde 1803 von Kindt entdeckt und als künstlicher Campher beschrieben [7]).

[1]) Riban, Ann. chim. phys. **6** [5] 14. [2]) Pesci u. Bettelli, Gaz. chim. ital. **16**, 337. [3]) Naudin, Bull. Soc. chim. **37**, 111. [4]) Oppenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 628. [5]) Tilden, Journ. chem. Soc. **27**, 514; Maskelyne, ibid. **27**, 518; Tilden und Shenstone, ibid. **31**, 554. [6]) Goldschmidt u. Zürrer, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2223. [7]) Trommsdorff's Journ. Pharm. **11**, 2, 132.

Man erhält das salzsaure Terpentinöl oder Terpenmonohydrochlorat, wie es später genannt wurde, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in abgekühltes Terpentinöl [1]), das man mit Schwefelkohlenstoff [2]) oder Benzol [3]) verdünnt, was nach Wallach nicht nöthig ist; nur muss man Sorge tragen, dass jede Spur von Wasser ausgeschlossen ist, und keine Erwärmung eintritt, indem sich sonst zugleich etwas Dipentendihydrochlorid bildet, welches mit Pinylchlorid ein sehr niedrig schmelzendes Gemenge bildet.

Pinylchlorid ist eine krystallinische Masse, welche wie Campher aussieht und riecht; aus Weingeist erhält man es in gefiederten Krystallen, welche die unangenehme Eigenschaft haben, zu einer klebrigen, an allen Gegenständen stark haftenden Masse zusammenzusintern. Es schmilzt bei 125°, siedet bei 210°, geht weder mit trockenem Chlorwasserstoff noch mit Brom Verbindung ein und wird von Silbernitrat in der Kälte nicht zersetzt.

Pinylbromid, $C_{10}H_{17}Br$, wurde von Deville durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Terpentinöl erhalten [4]). Es gleicht dem Chlorid, schmilzt bei 90° und siedet etwas höher als dieses, unter Zersetzung (Wallach).

(705) Pinene kommen auch in folgenden ätherischen Oelen vor, in welchen man sie nachwies, indem man die gegen 160° siedende Fraction entweder durch Erhitzen in Dipenten und dieses in das Tetrabromid überführte (Wallach), oder man stellte das Nitrosochlorid dar (Tilden und Shenstone).

Fichtennadelöl gewinnt man bei Darstellung der Waldwolle, indem man die Nadeln von *Pinus sylvestris* mit Wasser kocht und den Dampf condensirt. Er riecht angenehm, lavendelähnlich [5]) und enthält neben einem Pinen eine grössere Menge von Limonen (Wallach). Man wendet es in der Medicin an.

Wachholderbeeröl wird aus den reifen und den unreifen Beeren erhalten; letzteres riecht wachholderartig und zugleich nach Tannennadeln; es wird in der Medicin benutzt und bildet einen Bestandtheil des Wachholderbranntweins (*genièvre*, *gin*). Das durch Destillation abgeschiedene Pinen, etwa ein Drittel des Ganzen, ist sehr schwach linksdrehend.

Salbeiöl, aus den Blättern von *Salvia officinalis*, enthält, neben Salviol, $C_{10}H_{16}O$, und gewöhnlichem Campher, ein Pinen, welches alle Eigenschaften des Terebentens hat [6]).

[1]) Oppermann, Pogg. Ann. **22**, 89. [2]) Berthelot, Ann. chim. phys. [3] **40**, 5. [3]) Tilden, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1131. [4]) Ann. Chem. Pharm. **239**, 4. [5]) Ann. chim. phys. **75**, 45, 54. [6]) Muir, Journ. chem. Soc. **37**, 678; Muir u. Sigiurà, ibid. **33**, 292; Tilden u. Shenstone, loc. cit.

Rosmarinöl. Schon Plinius erwähnt Rosmarin (*ros marinus*), welcher auch den spanisch-arabischen Aerzten wohl bekannt war und im Mittelalter hochgeschätzt wurde. Karl der Grosse befahl den Anbau dieser Staude, welche an den Küsten des Mittelmeeres einheimisch ist und in Afrika auch bis zur Sahara vorkommt, von wo die getrocknete Pflanze mit den Karawanen nach Central-Afrika geht. Schon Raymund Lull destillirte das ätherische Oel daraus, dessen Gewinnung Arnold von Villanova in seinem *Tract de vinis* ausführlich bespricht.

Rosmarinöl wird im Grossen in Südfrankreich, Italien und Dalmatien gewonnen. Es wird in der Pharmacie und Parfümerie benutzt und enthält ein Pinen, neben Campher, Borneol und Cineol [1]).

Eucalyptusöl wird aus den frischen Blättern von *Eucalyptus globulus* und anderen Eucalyptusarten gewonnen. Es riecht eigenthümlich aromatisch, schmeckt brennend gewürzhaft und dann kühlend und ist ein kräftiges Antisepticum, das in der Medicin angewandt wird. Es enthält, neben einem Pinen, ein bei 172° bis 175° siedendes Terpen, Cymol [2]) und Cineol.

Macisöl wird aus der sogenannten Muskatblüthe, der Samenhülle der Muskatnuss, erhalten und besteht zum grössten Theil, wie auch das ätherische Oel der letzteren, aus einem Rechtspinen.

Camphengruppe.

(706) Camphen oder Bornylen, $C_{10}H_{16}$, existirt in drei optisch isomeren, aber chemisch identischen Modificationen. Durch Erhitzen von Pinylchlorid oder Pinylbromid, die aus Terebenten dargestellt wurden, mit trockener Seife oder Kaliumstearat auf 200° bis 220°, erhielt Berthelot das linksdrehende Terecamphen, und aus Australen das rechtsdrehende Austracamphen. Als er aber Natriumbenzoat anwandte, bildete sich hauptsächlich inactives Camphen [3]).

Riban fand, dass Terecamphen sich leicht darstellen lässt, indem man die Salzsäureverbindung des Terebentens mit weingeistigem Kali längere Zeit auf 180° erhitzt, während beim Erhitzen mit Kaliumacetat oder Natriumacetat auf 170° sich inactives Camphen bildet. Ferner erhielt er durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das weiter unten beschriebene Bornylchlorid das Borneocamphen [4]), welches man besser durch zwanzigstündiges Erhitzen des Chlorids mit etwas Magnesia und viel Wasser auf 90° bis 95° erhält [5]). Dasselbe entsteht auch durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung des sogenannten Cam-

1) Weber, Ann. Chem. Pharm. 238, 90. 2) Faust u. Homeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 63 und 1429. 3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 226. 4) Ann. chim. phys. [5] 6, 353. 5) Kachler, Ann. Chem. Pharm. 197, 86.

pherchlorids (§. 712)[1]). Nach Riban ist dasselbe inactiv, nach Kachler rechtsdrehend; scheidet man es aus seiner Salzsäureverbindung wieder ab, um es ganz rein zu erhalten, so dreht es nur noch ganz schwach nach rechts (Kachler und Spitzer). Bouchardat und Lafont, welche Camphen durch Erhitzen von aus französischem Terpentinöl dargestelltem Pinylchlorid mit Weingeist und Kaliumacetat gewannen, fanden, dass je nach der Dauer der Einwirkung oder der Temperatur das Drehungsvermögen variirt[2]), offenbar deshalb, weil die linksdrehende Modification zum Theil in die rechtsdrehende übergeht, weshalb unter den oben erwähnten Umständen auch inactives Camphen entsteht.

Das Myrtenöl und Rosmarinöl enthält wahrscheinlich ein Camphen, neben Pinen (Brühl).

Um Camphen darzustellen, erwärmt man Bornylchlorid mit dem gleichen Gewicht Anilin und erhitzt dann auf den Siedepunkt des letzteren, wobei eine plötzliche Reaction unter Abscheidung von salzsaurem Anilin stattfindet, welche in wenigen Minuten beendigt ist. Man setzt nach dem Abkühlen verdünnte Salzsäure zu und destillirt das Camphen mit Wasserdampf über[3]).

Man erhält es auch leicht, indem man gleiche Theile Pinylchlorid und wasserfreies Natriumacetat mit der doppelten Menge Eisessig während drei bis vier Stunden auf 200⁰ erhitzt, während bei Anwendung von Pinylbromid längeres Kochen am aufsteigenden Kühler genügend ist[4]).

Wie Armstrong und Tilden beobachteten, bildet sich auch Camphen, neben anderen Producten, bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Terpentinöl (§. 708)[5]).

Camphen bildet eine krystallinische, paraffinähnliche Masse, welche nach Riban eigenthümlich fade, nach anderen Angaben terpentinähnlich und zugleich an Campher erinnernd riecht. Aus seiner weingeistigen Lösung scheidet es sich in federförmigen Krystallen aus. Es schmilzt bei 51⁰ bis 52⁰, siedet bei 160⁰ und verbindet sich leicht wieder mit Salzsäure zu Bornylchlorid.

Monobromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$, entsteht, wenn man Brom tropfenweise zu einer ätherisch alkoholischen Lösung von Camphen setzt und ist eine ölige Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung zwischen 230⁰ und 240⁰ siedet (Wallach).

(707) Bornylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$. Ueber die Geschichte dieser Verbindung, welche gewöhnlich Borneocampher oder Borneol genannt wird, ist weiter unten bei Campher nachzusehen. Sie findet sich in den Markhöhlen von *Dryobalanops Camphora*, welcher prachtvolle Baum in Borneo, Sumatra und Labuan wächst und kommt auch in *D. longifolia*

1) Kachler u. Spitzer, ibid. **200**, 340; Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 104. 2) Bull. Soc. chim. **47**, 488. 3) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **230**, 233. 4) Wallach, ibid. **239**, 6. 5) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1752.

und *D. Becarii* vor. Um Borneol zu gewinnen, werden die Bäume gefällt, aufgespalten und der Campher ausgelesen. Derselbe wird theils an Ort und Stelle als Räucherungsmittel, namentlich bei Trauerceremonien, benutzt und für ähnliche Zwecke nach China, Japan und anderen Theilen Ostasiens ausgeführt. Im europäischen Handel kommt er, wegen der kleinen Menge, in welcher er gewonnen wird, — ein Baum liefert 1·5 bis 6·5 kg, manchmal auch keinen — und wegen des hohen Preises, — je nach Güte 70 bis 140 Mark per Kilo — nicht vor.

Man kann ihn aber leicht aus gewöhnlichem Campher darstellen. Berthelot erhielt Borneocampher, neben Campholsäure, indem er Campher mit alkoholischem Kali erhitzte:

$$2\,C_{10}H_{16}O + KOH = C_{10}H_{18}O + C_{10}H_{15}O_2K.$$

Er nahm deshalb an, dass Campher der dem Borneol oder Camphylalkohol entsprechende Aldehyd sei [1]).

Baubigny fand dann, dass, wenn man Natrium zu einer Lösung von Campher in Steinkohlennaphta setzt, sich Natriumborneol und Natriumcampher bilden:

$$2\,C_{10}H_{16}O + 2\,Na = C_{10}H_{17}ONa + C_{10}H_{15}ONa.$$

Durch Einwirkung von Kohlendioxid auf dieses Gemisch bei 100° entstehen die Natriumsalze der Campherkohlensäure, $C_{10}H_{15}O\,.\,CO_2H$, und der Borneolkohlensäure, $C_{10}H_{17}O.CO_2H$, von denen das der letzteren durch Wasser in saures Natriumcarbonat und Borneol zersetzt wird [2]).

Am einfachsten aber gewinnt man Borneol, indem man eine alkoholische Lösung von Campher mit Natrium behandelt [3]), wobei man wie folgt verfährt:

„Je 50 g Campher werden in einem geräumigen Kolben in 500 ccm Alkohol von 96 Proc. gelöst und der Kolben an einem Rückflusskühler mit weitem Kühlrohr befestigt, durch welches man nach und nach 60 g klein geschnittenes Natrium einträgt. Die Operation soll etwa eine Stunde in Anspruch nehmen und die eintretende Erwärmung nicht durch Abkühlen herabgedrückt werden; vielmehr ist es bei schliesslicher Verlangsamung der Reaction zweckmässig, durch Zufügen von etwa 50 g Wasser, wobei man gut umschütteln muss, die Auflösung des Natriums zu beschleunigen."

Man giesst dann das Product in drei bis vier Liter kaltes Wasser, sammelt das ausgeschiedene Borneol auf einem Colirtuch, wäscht es gut, und krystallisirt es nach dem Trocknen aus kochendem Petroleumäther um [4]).

Borneol bildet auch einen Bestandtheil des ätherischen Oels der virgi-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 356. [2]) Compt. rend. **63**, 221; Kachler, Ann. Chem. Pharm. **197**, 99. [3]) Jackson und Mende, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2730; Jackson, ibid. **18**, Ref., 335; Immendorff, ibid. **17**, 1036. [4]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **230**, 225.

nischen Schlangenwurzel (*Aristolochia Serpentaria*)[1]. Es ist sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, riecht dem Campher ähnlich, aber zugleich an Pfeffer oder, nach anderen, an Patchouli erinnernd. Aus Petroleumäther scheidet es sich in ausgezeichneten, meist tafelförmig ausgebildeten Krystallen ab. Es schmilzt bei 206° bis 207°[2], siedet bei 212°, verflüchtigt sich aber schon unterhalb seines Schmelzpunktes äusserst rasch und sublimirt in schönen, sechsseitigen Blättchen, während es bei gewöhnlicher Temperatur weniger flüchtig als Campher ist, in welchen es von verdünnter Salpetersäure wieder verwandelt wird. Beide sind optisch activ und rechtsdrehend, während der Ngaicampher aus linksdrehendem Borneol besteht[3]. Derselbe wird in Canton und der Insel Hainan aus *Blumea balsamifera*, einer halbstrauchigen Composite, gewonnen und in der Medicin, sowie als Zusatz von Tusche benutzt. Derselbe findet sich im Handel in weissen Körnern. Eine weniger reine Sorte, welche Bang Phien genannt wird, bildet krystallinische Massen, die mit einem grünlichen Oel durchtränkt sind und noch kräftiger als Ngaicampher riechen.

Linksborneol findet sich auch im ätherischen Oel von *Matricaria Parthenium*[4], im Lavendelöl, Spiköl (§. 710), Rosmarinöl (§. 705) und im Krappfuselöl[5]; in kleinen Mengen entsteht es, neben Rechtsborneol, bei Einwirkung von Natrium auf Campher[6].

Es dreht gerade so stark nach links, als das gewöhnliche Borneol nach rechts und liefert bei der Oxydation linksdrehenden Campher.

Wenn man Bernstein mit Kalilauge destillirt, bildet sich in kleiner Menge ein schwach rechtsdrehendes Borneol[7], das nach Haller ein Gemisch der beiden activen ist, während bei der Destillation von Rohcolophen, einem Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl, ein inactives Borneol erhalten wurde[8], das wohl aus gleichen Mengen der beiden Modificationen besteht.

Löst man Borneol in Petroleumäther und setzt Brom zu, so scheidet sich Borneolbromid, $C_{10}H_{18}Br_2O$, in schönen, gelbrothen Blättern oder Nadeln aus, welche sich bald unter Bildung von Bornylbromid und anderen Producten zersetzen. Borneol bildet auch mit Bromwasserstoff die Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2HBr$, welche ein weisses Krystallpulver ist, wie auch die analoge Jodwasserstoffverbindung. Beide werden von Wasser unter Abscheidung von Borneol zersetzt. Mit Chlorwasserstoff konnte Wallach keine Verbindung erhalten.

Nach früheren Angaben soll sich beim Erhitzen von Borneol mit Phosphorpentoxid Borneen, $C_{10}H_{16}$, eine bei 176° bis 180° siedende

[1] Spica, Gaz. chim. ital. **17**, 313. [2] Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 226. [3] Plowman, Jahresb. Chem. 1874, 537. [4] Dessaignes und Chautard, Ann. Chem. Pharm. **68**, 342; Haller, Compt. rend. **103**, 64; **104**, 109. [5] Jeanjean, Ann. Chem. Pharm. **101**, 95. [6] Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 21. [7] Berthelot und Buignet, Ann. Chem. Pharm. **114**, 244. [8] Armstrong und Tilden, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1755.

Flüssigkeit, bilden. Wie Wallach fand, existirt dasselbe nicht, indem das Product, das man auch durch Einwirkung von Phosphorpentoxid auf Camphen gewinnt, ein complicirtes Gemisch ist, das wahrscheinlich etwas Cymol enthält. Erhitzt man Borneol mit saurem Kaliumsulfat, so bildet sich reines Camphen.

(708) Natriumbornylat, $C_{10}H_{17}ONa$, entsteht, wenn man Borneol in gereinigtem, leichtem Steinkohlentheeröl löst und unter Erwärmung Natrium einträgt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in sechsseitigen Blättchen ab, welche zu einer lockeren Masse eintrocknen. Es ist in Wasser löslich, wird aber bald davon unter Ausscheidung von Borneol zersetzt. Leitet man trocknes Kohlendioxid in seine Lösung in Steinkohlennaphta unter Erwärmen auf 130° ein und lässt dann die Temperatur auf etwa 100° sinken, so scheidet sich Natriumborneolcarbonat, $C_{10}H_{16}O.CO_2Na$, als krystallinische Masse aus, welche in kaltem Wasser löslich ist. Beim längeren Stehen der Lösung krystallisirt ebenfalls Borneol in glänzenden Blättchen aus, und es bildet sich saures Natriumcarbonat [1]).

Methylbornyläther, $C_{10}H_{17}OCH_3$, erhielt Baubigny durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumbornylat, als eine bei 194·5° siedende Flüssigkeit [2]).

Aethylbornyläther, $C_{10}H_{17}OC_2H_5$, bildet sich in ähnlicher Weise und entsteht auch, neben Camphen, beim Erhitzen von Pinylchlorid aus Terebenten mit Alkohol und Kaliumacetat (§. 706). Es siedet bei 205° bis 208°, ist rechtsdrehend und zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Aethylchlorid und Bornylchlorid.

Dibornyläther oder Bornyloxid, $(C_{10}H_{17})_2O$, ist nach Bruylants ein Bestandtheil des Baldrianöls (siehe unten) und bildet eine dicke, bei 285° bis 290° siedende Flüssigkeit, welche beim Schmelzen mit Kali nicht verändert wird.

Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, entsteht durch Erhitzen von Borneol mit rauchender Salzsäure auf 100° [3]), sowie durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid [4]), wobei man leicht flüchtigen Petroleumäther als Verdünnungsmittel zusetzt, um die Bildung öliger Nebenproducte zu verhindern [5]). Bornylchlorid bildet sich auch, wenn man Chlorwasserstoff in eine Lösung von Camphen in absolutem Alkohol oder Aether leitet [6]). Es ist eine wie Campher aussehende Masse, welche bei 157° schmilzt, sich leicht in Aether und Ligroïn, etwas schwieriger in Weingeist löst und sich daraus in fadenförmigen Krystallen ausscheidet. Von Pinylchlorid unterscheidet es sich durch seine viel leichtere Zersetzlichkeit.

[1]) Kachler und Spitzer, Monatsh. Chem. 2, 223. [2]) Bull. Soc. chim. [2] **10**, 110 u. 210. [3]) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. **112**, 366. [4]) Kachler, Ann. Chem. Pharm. **197**, 92. [5]) Wallach, ibid. **230**, 231. [6]) Riban, Ann. chim. phys. [5] **6**, 363; Kachler u. Spitzer, Ann. Chem. Pharm. **200**, 345.

Bornylbromid, $C_{10}H_{17}Br$, erhielt Kachler durch Erhitzen von Borneol mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100⁰; es gleicht dem Chlorid, schmilzt aber schon bei 74⁰ bis 75⁰.

Bornylschwefelsäure, $C_{10}H_{17}SO_4H$. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf französisches Terpentinöl bildet sich, neben anderen Producten, auch Pinylsulfat, $(C_{10}H_{17})_2SO_4$, welches beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Kaliumbornylsulfat, $C_{10}H_{17}SO_4K$, übergeht, das in feinen Blättchen krystallisirt und in kaltem Wasser nicht leicht löslich ist[1]).

Bornylcarbonat, $(C_{10}H_{17})_2CO_3$, entsteht, neben dem Carbamat, durch Einwirkung von Cyan auf Natriumbornylat und Behandlung des Productes mit Wasser. Es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder Blättchen, welche bei 215⁰ schmelzen und rechtsdrehend sind, während Ngaicampher noch leichter in ein linksdrehendes Carbonat verwandelt wird, das ebenfalls bei 215⁰ schmilzt.

Bornylcarbamat, $C_{10}H_{17}O.CO.NH_2$, krystallisirt in monosymmetrischen Prismen mit hemiëdrischen Flächen, welche bei 115⁰ schmelzen, während das aus dem linksdrehenden Borneol erhaltene entgegengesetzt hemiëdrisch ist und erst bei 126⁰ bis 127⁰ schmilzt[2]).

Bornylacetat, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, bildet sich beim Erhitzen von Borneol mit Acetanhydrid auf 150⁰[3]), sowie durch Einwirkung von Silberacetat auf das Chlorid[4]), oder durch die von Acetylchlorid auf Borneol[5]). Es ist eine dicke, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 227⁰ siedet und sich beim längeren Stehen in bei 24⁰ schmelzende Krystalle verwandelt.

Nach Bruylants kommt dieser Ester auch im Baldrianöl (*Valeriana officinalis*) vor und siedet bei 235⁰ bis 240⁰. Schon Gerhardt wies darin ein Terpen, Valeriansäure und Borneol nach, letzteres aber nur in altem Oel oder nach der Behandlung mit Aetzkali[6]). Bruylants fand ausserdem Dibornyläther und neben dem Acetat noch[7]):

	Siedepunkt
Bornylformiat, $C_{10}H_{17}.O.CHO$	225⁰ bis 230⁰
Bornylvalerat, $C_{10}H_{17}.O.C_5H_9O$	255⁰ bis 260⁰

Nach Haller ist das aus diesen Estern abgeschiedene Borneol identisch mit Ngaicampher[8]).

Durch längeres Erhitzen des sogenannten Terebens (§. 702) mit Eisessig erhielten Bouchardat und Lafont ein Bornylacetat, welches wie Thymian riecht, bei 215⁰ siedet und beim Verseifen inactives Borneol liefert[9]).

1) Bouchardat und Lafont, Compt. rend. **105**, 1177. 2) Haller, ibid. **92**, 1511; **94**, 869; **98**, 578. 3) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 5. 4) Kachler und Spitzer, loc. cit. 5) Schrötter, Monatsh. Chem. **2**, 224. 6) Ann. Chem. Pharm. **45**, 34. 7) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 452. 8) Compt. rend. **103**, 151. 9) Ibid. **102**, 171.

(709) α-Bornylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, entsteht, wenn man Campher, welcher das dem Borneol entsprechende Keton ist, mit der zweifachen Menge Ammoniumformiat einige Stunden auf 220° bis 240° erhitzt, wobei sich zunächst α-Bornylformamid bildet:

$$C_{10}H_{16}O + 2\,NH_4.CHO_2 = C_{10}H_{17}.NH.CHO + (NH_4)HCO_3 + H_2O.$$

Dasselbe geht beim Kochen mit Salzsäure in salzsaures α-Bornylamin über, aus dem man mit Kali die Base abscheidet. Sie bildet sich auch durch Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Campheroxim. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man α-Bornylamin als spröde, dem Campher ähnliche Masse, deren Geruch an ihn sowohl, als an Piperidin erinnert. Es schmilzt bei 158° bis 160°, siedet bei 199° bis 200°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch.

Es ist linksdrehend, fast unlöslich in Wasser, theilt ihm aber alkalische Reaction mit; an der Luft zieht es begierig Kohlendioxid an.

Salzsaures α-Bornylamin, $C_{10}H_{17}.NH_3Cl$, bildet kleine Nadeln, die leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich sind. Mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid vereinigt es sich zu Doppelsalzen, welche, wie auch andere, Bornylaminsalze gut krystallisiren.

α-Bornylformamid, $C_{10}H_{17}.NH(CHO)$, entsteht auch beim Erhitzen der Base mit Ameisensäure und krystallisirt aus Wasser in glänzenden, bei 61° schmelzenden Blättchen.

α-Bornylacetamid, $C_{10}H_{17}.NH(C_2H_3O)$, scheidet sich aus verdünntem Weingeist in Blättchen ab, welche bei 141° schmelzen.

α-Bornylcarbamid, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$, entsteht beim Kochen des Chlorids mit einer Lösung von Kaliumcyanat und krystallisirt beim Erkalten in bei 164° schmelzenden Nadeln.

Es sind noch andere Harnstoffderivate des Bornylamins dargestellt worden. Dasselbe ist ein primäres Amin und giebt deshalb mit Chloroform und alkoholischem Kali die Carbaminreaction in ausgezeichneter Weise [1]).

β-Bornylamin oder Camphylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Campheroximanhydrid, $C_{10}H_{15}N$ (§. 712), und ist eine ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche bei 194° bis 196° siedet und sich leicht durch Aufnahme von Kohlendioxid in eine feste Masse verwandelt.

Salzsaures β-Bornylamin, $C_{10}H_{17}.NH_3Cl$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in dünnen, rhombischen Blättchen. Auch seine anderen Salze und Doppelsalze krystallisiren gut.

β-Bornylbenzamid, $C_{10}H_{17}.NH(CO.C_6H_5)$, krystallisirt in bei 75° bis 77° schmelzenden Prismen [2]).

[1]) Leuckart und Bach, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 104. [2]) Goldschmidt und Schulhof, ibid. 18, 3297; 19, 708.

Wie die α-Verbindung, verhält sich auch das Camphylamin in jeder Beziehung als ein primäres Amin. Die Isomerie der beiden Körper wird weiter unten erklärt.

(710) Campher, $C_{10}H_{16}O$. Diese Verbindung, welche auch chinesischer Campher, Japancampher oder Laurineencampher genannt wird, war den Griechen und Römern unbekannt. Erwähnt wird er erst im 6. Jahrhundert von arabischen Schriftstellern und von Aëtios aus Amida in Mesopotamien, nach welchem Caphura[1]) ein kostbares Arzneimittel ist. Neben Moschus, Ambra und Sandelholz fand er sich unter den Schätzen, welche 636 der Kalif Omar bei Plünderung des Sassanidenpalastes in Madain am Tigris erbeutete, und später wird er als kostbares Geschenk erwähnt, das indische Fürsten an die Herrscher Chinas sandten. Dieser Campher kam aus dem Lande Kaïsur, unser heutiges Sumatra und war demnach Borneocampher.

Dass Campher auch in China vorkommt, erwähnt zuerst Avicenna; derselbe kam durch die Araber nach Europa und wird unter dem Namen Ganphora von der heiligen Hildegard im zwölften Jahrhundert erwähnt. Marko Polo kannte beide Arten Campher; der von Kaïsur sei der kostbarste und werde mit Gold aufgewogen, während der chinesische im Südosten dieses Landes aus dem Campherbaum erhalten werde. Garcia de Orta berichtet 1653, dass nur der chinesische Campher nach Europa käme, da der von Sumatra und Borneo hundertmal theurer sei, und später machte Kämpfer, welcher 1690 bis 1692 in Japan lebte, noch besonders auf die Unterschiede der zwei Campherarten aufmerksam. Trotzdem hielt man ihn lange Zeit nicht für ein Pflanzenproduct. Agricola meint, er sei wohl derselben Art wie Erdharz und Erdöl, „aus solchen Naturproducten werde auch wohl der Campher durch Sublimation erhalten; der Behauptung einiger, dass derselbe eine Art Harz oder Gummi eines Baumes sei, widersprechen die Ansichten, dass zu seiner Darstellung Wärme angewandt werde, denn mittelst dieser ziehe man nicht aus den Pflanzen die edlen Bestandtheile, sondern aus den Fossilien".

Der Campherbaum (*Laurus Camphora* L., *Cinnamomum Camphora*, Nees et Ebermaier) findet sich in Menge in den östlichen Provinzen von Mittelchina, auf der Insel Hainan und massenhaft in Formosa. Als Waldbaum kommt er auch auf den südjapanesischen Inseln Kiushiu und Shikoku vor; weiter nördlich ist er weniger kräftig.

Campher findet sich häufig in den Spalten des Stammes abgelagert; mit ihm findet sich ein ätherisches Oel, welches ihn in Auflösung enthält, und das reich an Dipenten ist (Wallach). Ausserdem enthält es Linkspinen und Camphorogenol, $C_{10}H_{18}O_2$, ein ziemlich schweres, dem Campher ähnliches, aber angenehmer riechendes Oel, das bei 212⁰

[1]) Das Wort Campher oder Camphora kommt vom arabischen Káfúr und dieses wahrscheinlich vom Sanskrit, Kapūra, weiss.

bis 213° siedet und beim längeren Erhitzen sich zum Theil polymerisirt und zum Theil in Campher übergeht, welcher auch bei Oxydation desselben entsteht [1]).

Der auf dem Festlande Chinas gewonnene Campher wird nicht nach Europa ausgeführt, wohl aber der von Formosa, wo man ihn auf eine rohe Weise darstellt. Die Bäume werden in schonungsloser Weise gefällt, klein zerhackt und die Stücke auf ein durchlöchertes Brett geschichtet, das mit Lehm auf einen lehmbeschlagenen Trog gekittet, den man aus dem Stamme des Campherbaumes fertigt. In demselben erhitzt man Wasser zum Kochen, dessen Dampf durch die Holzstücke und Zweige getrieben wird und mit dem sich der Campher verflüchtigt und sich ziemlich rein, aber mit grossem Verlust in auf das Brett gestülpten Töpfen verdichtet. Im Jahre 1878 wurden aus Formosa nicht weniger als 816 587 kg Rohcampher exportirt.

Japan liefert etwa die gleiche Menge; zu seiner Gewinnung gebrauchte man nach Kämpfer einen eisernen Kessel, in welchem man die Holzstücke mit Wasser kochte und die Dämpfe in einem mit Reisstroh abgeschlossenen, thönernen Helm verdichtete. Jetzt benutzt man eine Thonblase, in welcher man das Holz mit Wasser kocht; dieselbe ist mit einem hölzernen Helm versehen, aus welchem die Dämpfe mit einem Bambusrohre nach dem Kühlapparate geleitet werden. Derselbe besteht aus einem Holzkasten mit sieben Querfächern, welcher in einen Wasser enthaltenden zweiten Kasten umgestürzt ist. Durch Löcher, welche abwechselnd diagonal in den Scheidewänden angebracht sind, werden die Campherdämpfe von einem Fache in das andere geführt und so vollständig verdichtet. Der Kasten wird durch fliessendes Wasser abgekühlt und zugleich das erwärmte Wasser in einfacher Weise abgeleitet.

Der Rohcampher wird in Europa raffinirt, indem man ihn mit Kalk, Kohle oder Eisenfeile gemischt in grossen Glaskolben sublimirt [2]), und erhält so Kuchen von 4 bis 6 kg. In New York und Philadelphia sublimirt man ihn aus eisernen Retorten in eine abgekühlte Kammer, wie Schwefelblumen, und presst das krystallinische Sublimat mit hydraulischem Druck in feste Scheiben zusammen [3]).

Campher kommt auch, neben Borneol, im Spiköl (*Lavandula Spica*), im Lavendelöl (*Lavandula vera*) [4]), im Rosmarinöl (§. 705) und im Salbeiöl (*Salvia officinalis*) [5]) vor. Künstlich erhält man ihn durch Oxydation von

[1]) Yoshida, Journ. chem. Soc. 1885, **1**, 779. Auch Borneocampher kommt zusammen mit einem Oel vor, welches ein Gemenge von zwei Terpenen zu sein scheint. Es gleicht dem Campheröl, riecht aber nicht wie dieses nach Sassafras (Flückiger und Hanbury, Pharmacographia, 517).

[2]) Dieselben werden „Bombolas" genannt, welcher Ausdruck wohl auf Venedig zurückweist.

[3]) Flückiger, Pharmacognosie, 137. [4]) Dumas, Ann. Chem. Pharm. **6**, 248; Lallemand, ibid. **14**, 197; Bruylants, Journ. chem. Soc. **36**, 725; **38**, 50. [5]) Muir, ibid. **37**, 685.

Borneol[1]) oder Cymol[2]) mit Salpetersäure, sowie von Camphen mit Platinschwarz[3]) oder Chromsäurelösung[4]).

(711) Campher bildet eine zähe, krystallinische Masse von eigenthümlichem Geruch und Geschmack, welche sich nur pulvern lässt, wenn man sie mit Weingeist oder einem anderen Lösungsmittel befeuchtet. Er löst sich bei 20⁰ in 1300 Theilen Wasser und bei 12⁰ in 0·8 Weingeist vom specif. Gewicht 0·806. In Aether, Aceton, Chloroform, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen ist er leicht löslich, wie auch in Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Er schmilzt bei 175⁰, siedet bei 204⁰, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und sublimirt in verschlossenen Gefässen in glänzenden, hexagonalen Krystallen, welche sich häufig zu prachtvollen Sternen vereinigen. Auf der leichten Flüchtigkeit beruht wohl, dass ein Stückchen auf Wasser geworfen in lebhaft kreisende Bewegung geräth, die andauert, bis es verschwindet. Dieses findet nicht statt, wenn das Wasser mit einem Hauch von Fett u. s. w. bedeckt ist, weshalb Rohcampher häufig die Erscheinung nicht zeigt. Dagegen rotirt er auch auf Quecksilber, sowie, wenn man ihn auf ein Glimmscheibchen bringt, welches auf Wasser schwimmt[5]).

Die Lösungen des Camphers sind rechtsdrehend; durch Oxydation von Linkscamphen entsteht eine ebenso stark nach links drehende Modification (Riban), während das inactive einen inactiven Campher liefert[6]). Das Linksborneol dagegen giebt bei der Oxydation gewöhnlichen Campher[7]).

Beim Erhitzen des Camphers mit Phosphorpentoxid zerfällt er in Wasser und Cymol (§. 630), was auch stattfindet, wenn man ihn mit concentrirter Salzsäure auf 170⁰ erhitzt[8]). Wendet man dagegen Zinkchlorid an, so entstehen ausserdem noch Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol und Laurol, $C_{11}H_{16}$ (§. 668)[9]). Glüht man ihn mit Zinkstaub, so bilden sich dieselben Producte, mit Ausnahme von Laurol[10]). Erhitzt man Campher mit Jod, so entweicht Jodwasserstoff, und es bilden sich Cymol, Carvacrol (§. 634), Laurol und andere nicht näher untersuchte Körper[11]). Bei einer Temperatur von 250⁰ dagegen entstehen brennbare Gase in reichlicher Menge, neben oben erwähnten und anderen Kohlenwasserstoffen[12]). Ueber die Einwirkung anderer Körper auf Campher wird im Folgenden berichtet werden.

In Ostasien wird er als Räucherungsmittel vielfach verwendet; bei uns findet er als äusserliches und innerliches Mittel in der Medicin Verwendung. Gleich anderen ähnlichen Verbindungen wirkt er stark anti-

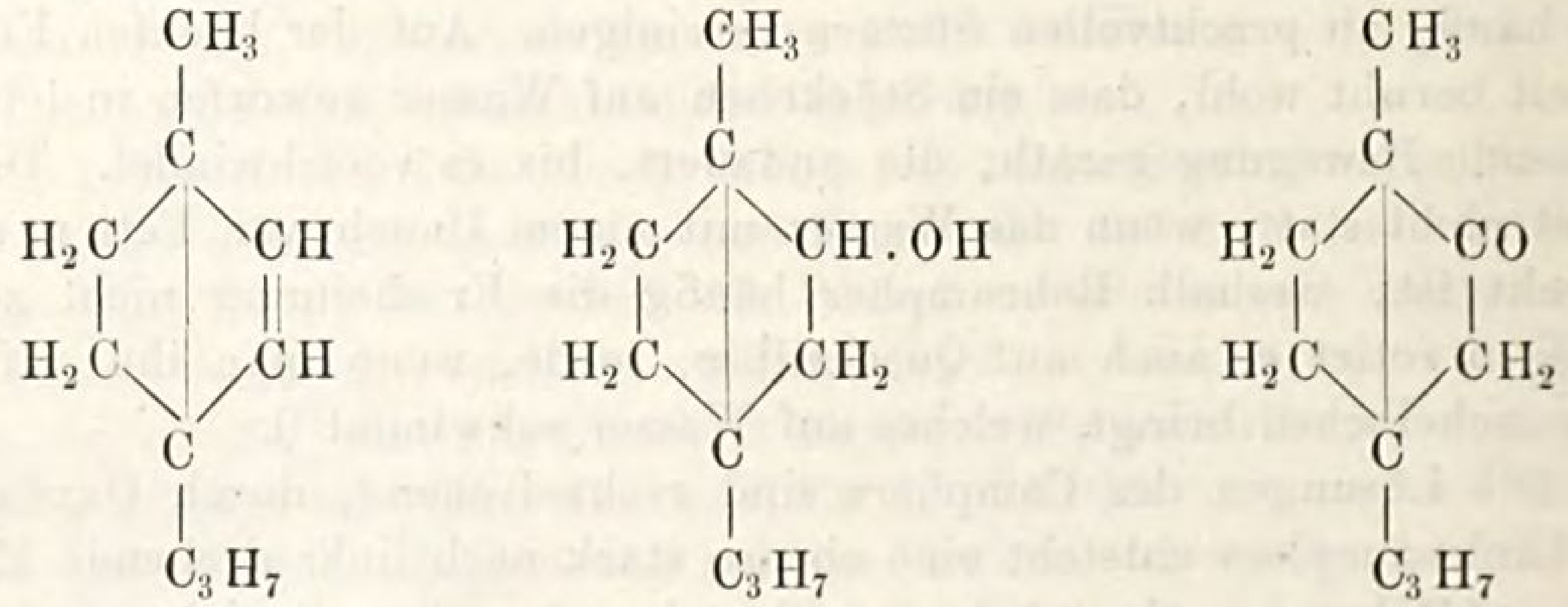
1) Pelouze, Ann. Chem. Pharm. **40**, 328. 2) Oppenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 631. 3) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. **110**, 367. 4) Riban, Bull. Soc. chim. **24**, 19. 5) Tomlinson, Chem. News **52**, 50. 6) Armstrong und Tilden, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1756. 7) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 29. 8) Alexejew, Beilstein's Handb. 1763. 9) Fittig, Köbrich und Jilke, Ann. Chem. Pharm. **145**, 29. 10) Schrötter, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1621. 11) Armstrong u. Easkell, ibid. **11**, 151. 12) Preis und Raymann, ibid. **13**, 346.

septisch; ferner dient er zur Vertreibung von Kleidermotten und anderen Insecten, weshalb man ihn auch in naturhistorischen Museen anwendet.

Einem Hunde innerlich gegeben, erscheint er im Urin als Camphoglykuronsäure, $C_{16}H_{24}O_8$, und Uramidocamphoglykuronsäure, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Von diesen liefert die erstere beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Campherol, $C_{10}H_{16}O_2$, welches in dünnen Tafeln krystallisirt, bei 197° bis 198° schmilzt, leicht sublimirt und bei der Oxydation in Camphersäure übergeht [1]).

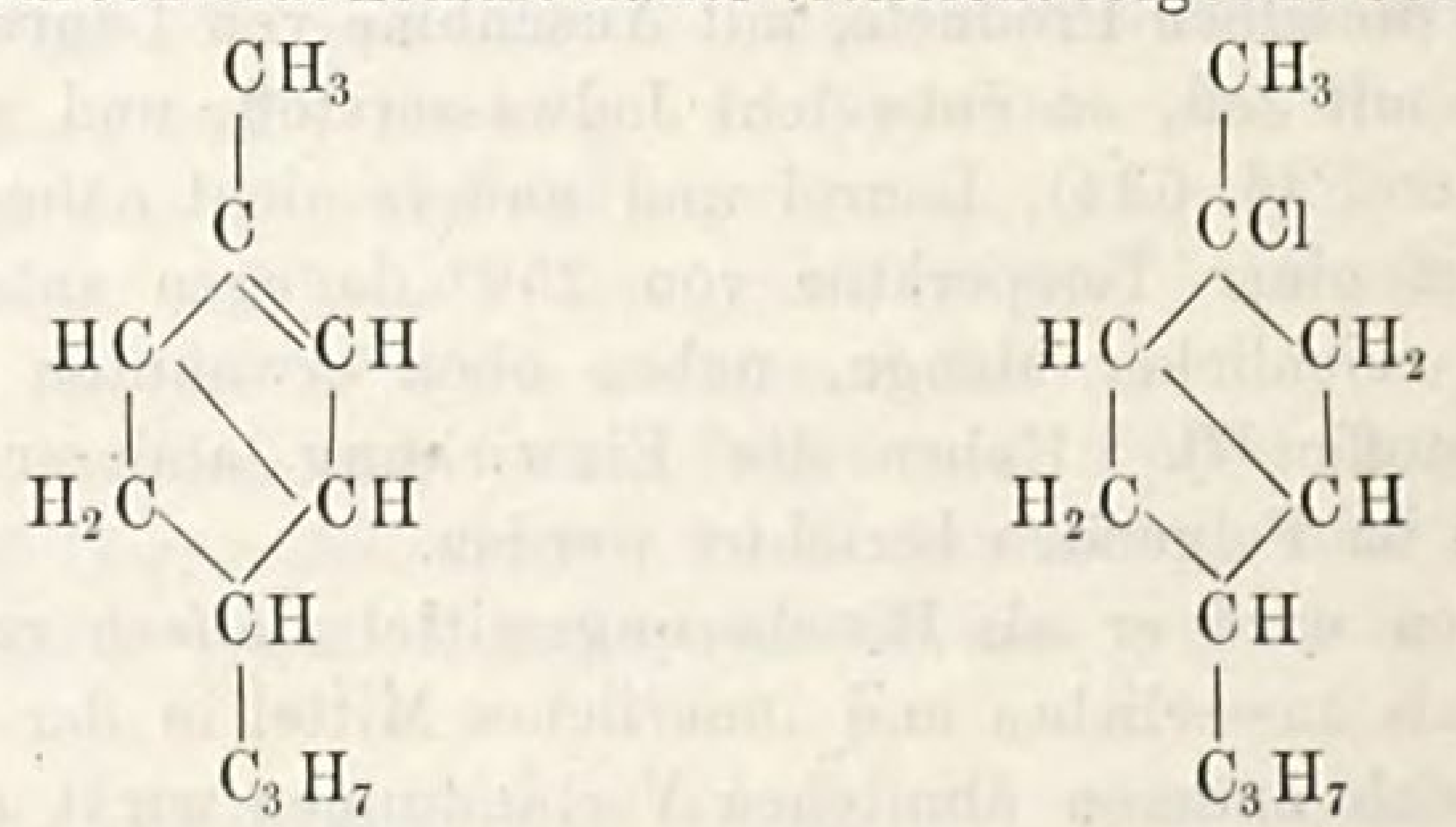
Die Constitution des Camphens, Borneols und Camphers lässt sich durch folgende Formeln darstellen [2]):

Camphen Borneol Campher



Camphen verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu Bornylchlorid und Borneol geht durch Oxydation in Campher über, welcher das diesem Alkohol entsprechende Keton ist. Weitere Beweise für diese Formeln werden im Folgenden gegeben werden.

Pinen verbindet sich ebenfalls mit Chlorwasserstoff zu Pinylchlorid, das durch Abspaltung der Säure sich in Camphen verwandelt. Dem Pinen und seinem Hydrochlorat kommt daher vielleicht folgende Constitution zu [3]):



Indem nun im Pinylchlorid Verschiebung der Doppelbindung und Abspaltung von Salzsäure statthat, entsteht Camphen. Dass Pinen und Camphen nur eine Aethylenbindung enthalten, folgt auch aus ihrem specifischen Brechungsvermögen [4]).

[1]) Schmiedeberg u. Meyer, Hoppe-Seyler's Zeitschr. 3, 422. [2]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 269. [3]) Wallach, ibid. 239, 49. [4]) Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 145.

(712) Camphidendichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$. Nach Gerhardt entsteht diese Verbindung, welche gewöhnlich Campherdichlorid genannt wird, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher. Wie Pfaundler fand, bildet sich dabei, wenn man erwärmt, auch die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$ [1]), und bei langsamer Destillation geht Cymol über [2]). Spitzer dagegen beobachtete, dass beim Erwärmen des Gemisches verschiedene chlorreichere Verbindungen entstehen, und man Campherdichlorid leicht rein erhält, wenn man mit Phosphorchlorid auf Campher unter Vermeidung von Erwärmung einwirkt [3]); dasselbe entsteht auch durch Behandlung von Bornylchlorid mit Chlor [4]), eine Reaction, die der der Bildung von Aethidenchlorid aus Aethylchlorid entspricht.

Camphidenchlorid krystallisirt aus Weingeist in feinen, zerschlitzten Nadeln, während es sich aus Aether in grossen, rhombischen Krystallen abscheidet. Es schmilzt bei 155°, giebt im feuchten Zustande leicht Salzsäure ab und liefert bei Einwirkung von Alkyljodiden und Natrium Homologe des Camphens, von welchen Spitzer folgende dargestellt hat, bei deren Bildung das Dichlorid zunächst in Salzsäure und Chlorcamphen, $C_{10}H_{15}Cl$, zerfällt:

	Siedepunkt
Aethylcamphen, $C_{10}H_{15}.C_2H_5$. . .	198° bis 200°
Isobutylcamphen, $C_{10}H_{15}.C_4H_9$. . .	228° bis 229°

Camphidenoxim oder Campheroxim, $C_{10}H_{16}N.OH$, entsteht, wenn man eine concentrirte, wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit einer alkoholischen Campherlösung mischt, Soda bis zur alkalischen Reaction zusetzt, dann mit Alkohol verdünnt und die klare Lösung acht Tage stehen lässt. Man fällt dann mit Wasser, oder dampft die Lösung ein und zieht den Rückstand mit Aether aus. Beim Verdunsten krystallisirt Campheroxim in weissen Nadeln aus, während es sich aus Weingeist in durchsichtigen, schwertförmigen Prismen ausscheidet, welche wie Campher riechen und ebenfalls auf Wasser rotiren. Es schmilzt bei 115° und siedet unter geringer Zersetzung bei 249° bis 254° [5]).

Salzsaures Campheroxim, $H_{10}H_{16}N(OH)HCl$, bildet ein weisses, voluminöses Pulver, welches schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Säuren löslich ist.

Natriumcampheroximat, $C_{10}H_{16}N(ONa)$, erhält man auf Zusatz einer alkoholischen Natriumlösung zu einer ätherischen Lösung des Oxims als weisses Pulver, das wenig in kaltem, aber leicht in heissem Weingeist und Wasser löslich ist.

[1]) Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 145; Ann. Chem. Pharm. **115**, 29. [2]) Luginin und Lippmann, ibid. Suppl. **5**, 260. [3]) Ibid. **196**, 262; Monatsh. Chem. **1**, 319. [4]) Kachler und Spitzer, Ann. Chem. Pharm. **200**, 240. [5]) Nägeli, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 497.

Aethylcampheroximat, $C_{10}H_{16}N(OC_2H_5)$, bildet sich beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Alkohol und Aethyljodid; es ist eine angenehm riechende, bei 208⁰ bis 210⁰ siedende Flüssigkeit.

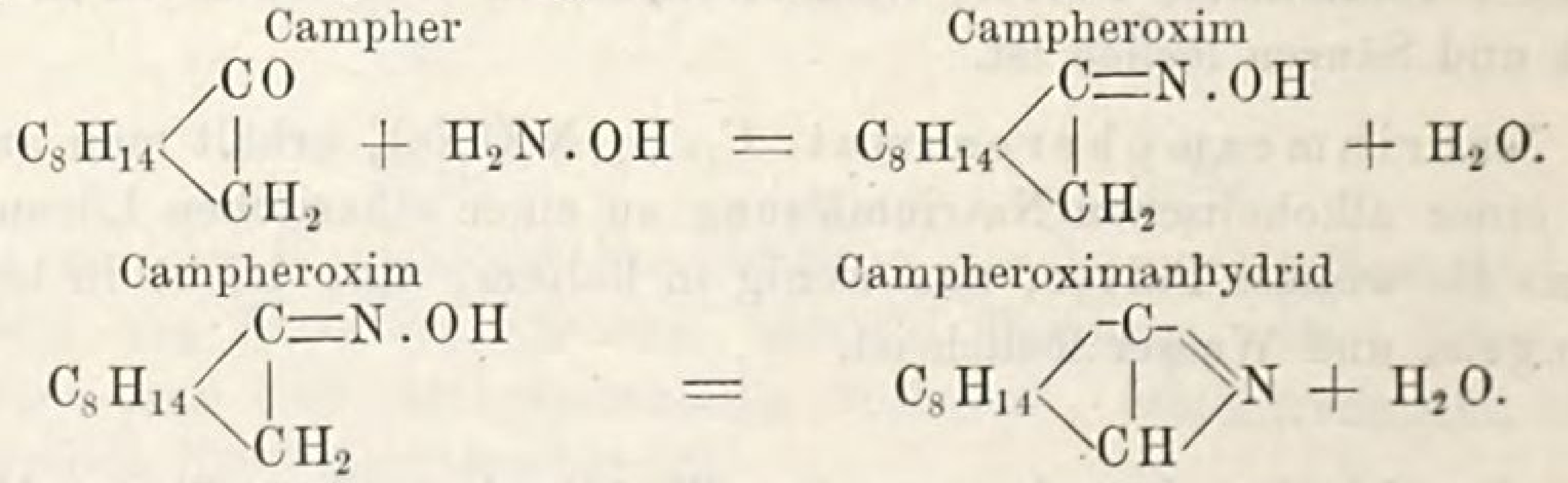
Campheroximanhydrid, $C_{10}H_{15}N$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Campheroxim [1]), sowie, wenn man es längere Zeit in Berührung mit Säuren lässt [2]). Es ist eine schwach riechende, bei 216⁰ bis 218⁰ siedende Flüssigkeit, welche sich mit Hydroxylamin zu der Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O$ vereinigt, die weisse Blättchen bildet, bei 101⁰ schmilzt und sich in Alkalien und in Säuren löst.

Isocampheroxim, $C_{10}H_{17}NO$, entsteht beim Erhitzen des Anhydrids mit alkoholischem Kali; es bildet geruchlose Blättchen, welche schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist, Aether und starken Säuren löslich sind [3]), bei 125⁰ schmelzen, beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriumäthylat nicht angegriffen werden [4]), aber bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid wieder in das Anhydrid übergehen.

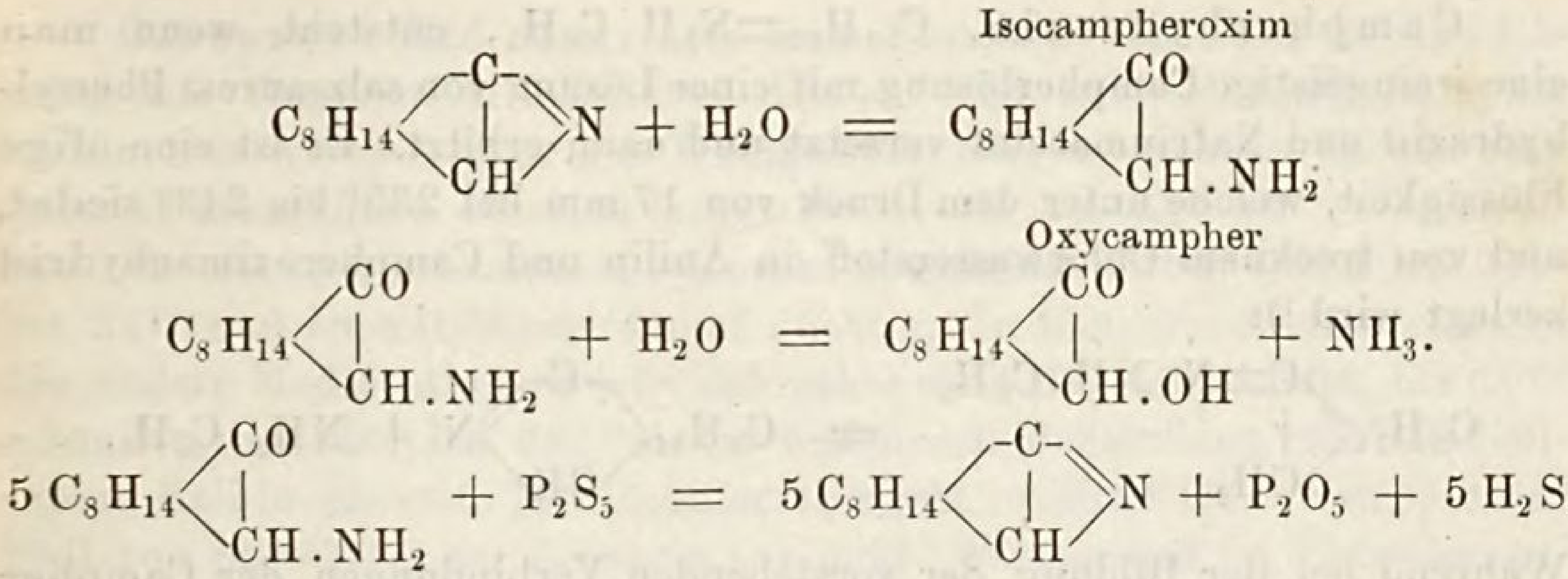
(713) Oxycampher, $C_{10}H_{16}O_2$, erhielten Kachler und Spitzer durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von β-Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$ [5]). Goldschmidt und Zürrer fanden dann, dass beim Kochen des Campheroximanhydrids mit alkoholischem Kali eine isomere Verbindung entsteht, welche sie Campholensäure nannten, worauf die ersteren Chemiker nachwiesen, dass dieselbe identisch mit Oxycampher ist. Derselbe bildet eine schwach gelbliche, bei 265⁰ siedende Flüssigkeit, welche wie Terpentinöl riecht und schwachsaure Eigenschaften besitzt. Erhitzt man sein Ammoniaksalz auf 250⁰, so entsteht Isocampheroxim. Hiernach fassen Goldschmidt und Zürrer diese Verbindung als das Amid der Campholensäure, und das Campheroximanhydrid als deren Nitril auf:

Campholensäure	Campholenamid	Campholennitril
$C_9H_{15}.CO_2H$	$C_9H_{15}.CO.NH_2$	$C_9H_{15}.CN$

Dieses erscheint aber sehr unwahrscheinlich, denn hiernach wäre Campher nichts anderes als Campholenaldehyd, $C_9H_{15}.CHO$; derselbe ist aber unzweifelhaft ein Keton, und die Bildung aller oben beschriebenen Verbindungen lässt sich einfach durch folgende Gleichungen erklären, wobei Campher durch folgende abgekürzte Formel ausgedrückt wird:

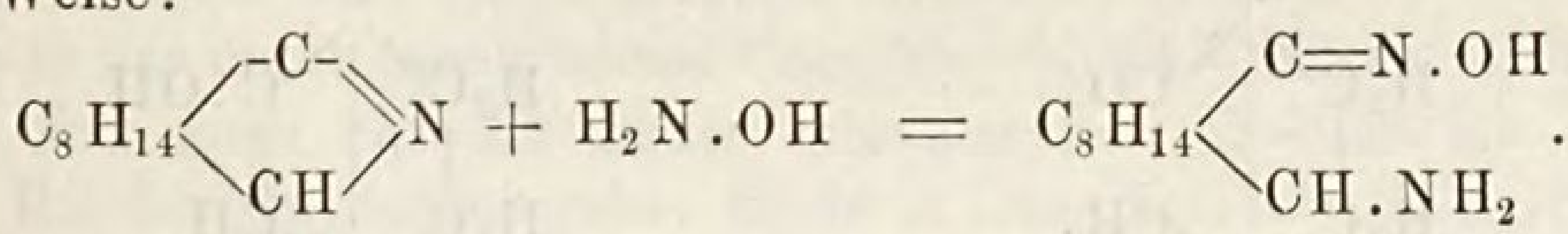


1) Nägeli, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2981. 2) Leuckart und Bach, ibid. 20, 110. 3) Goldschmidt und Zürrer, ibid. 17, 2069. 4) Nägeli, ibid. 17, 805. 5) Monatsh. Chem. 3, 205.

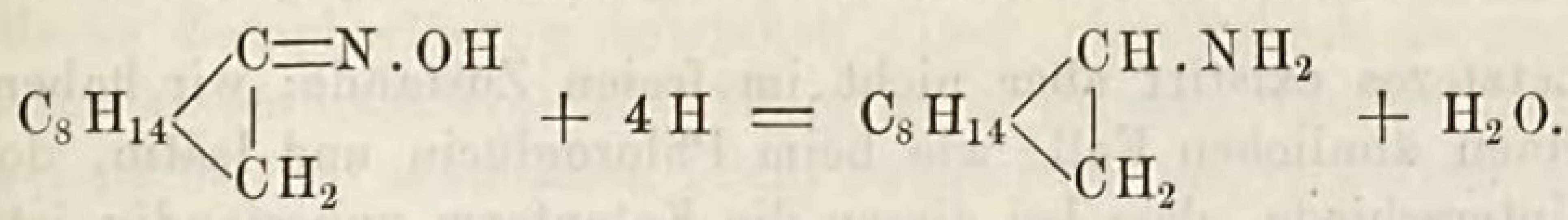


Goldschmidt und Zürrer führen als Beweis dafür, dass das Anhydrid ein Nitril ist, an, dass es sich mit Hydroxylamin zu dem Amidoxim, $C_9H_{15}{<}^{N.OH}_{NH_2}$, verbindet.

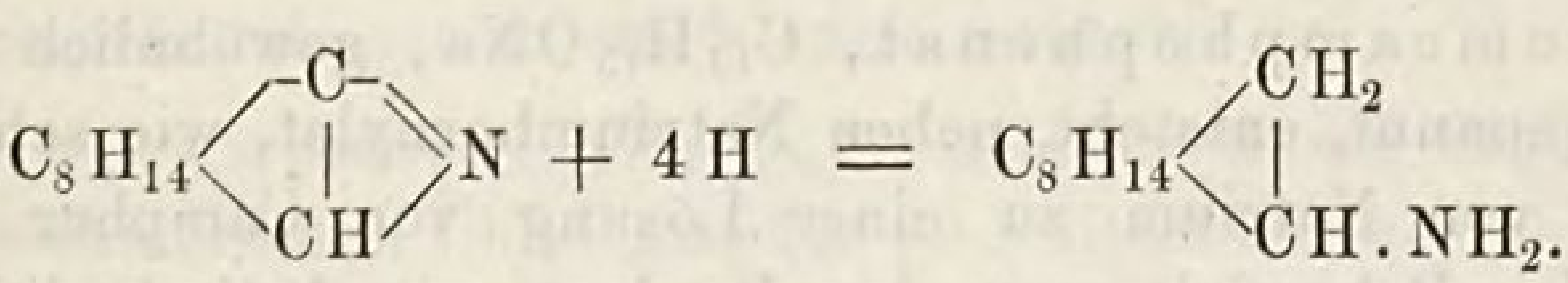
Die Bildung dieser Verbindung erklärt sich ebenso einfach in folgender Weise:



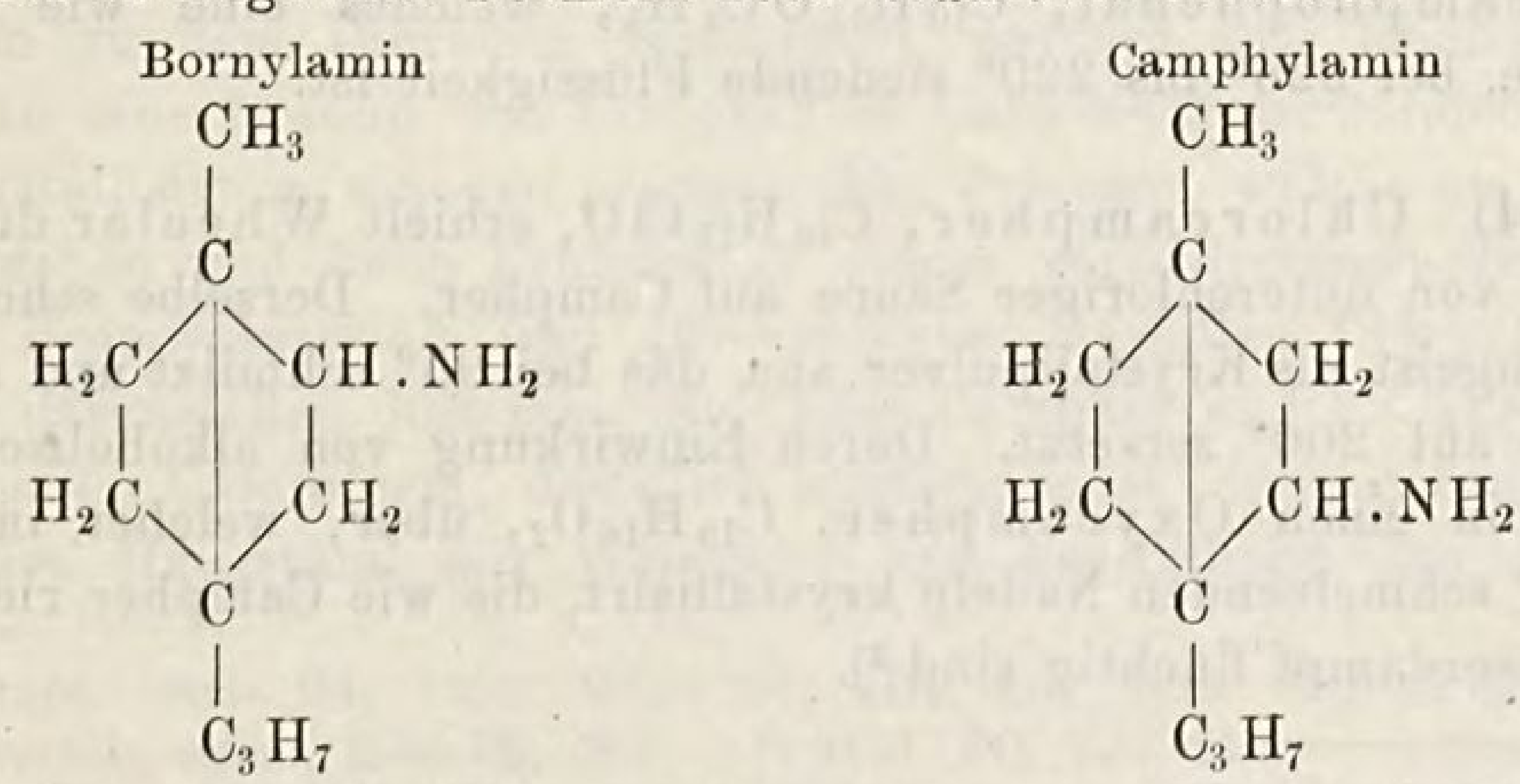
Auch die Isomerie von Bornylamin und Camphylamin lässt sich leicht erläutern[1]). Ersteres entsteht, indem man im Campher den Sauerstoff durch Amid ersetzt, sowie durch Reduction des Oxims:



Camphylamin wird durch Einwirkung von Wasserstoff auf das Anhydrid erhalten:

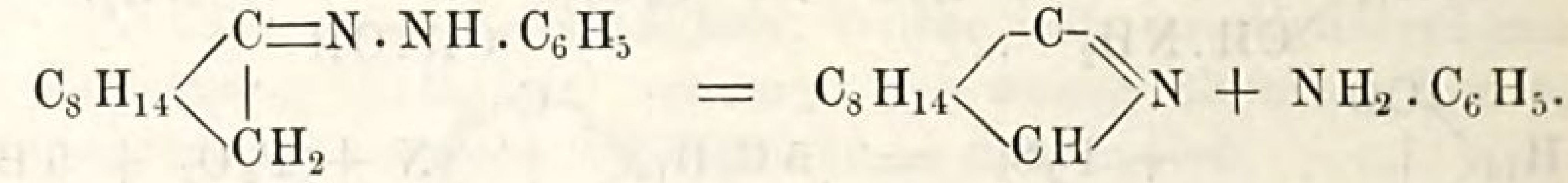


Der Unterschied derselben beruht demnach auf einer Ortsisomerie, welche sich in folgenden Formeln noch deutlicher darstellt:



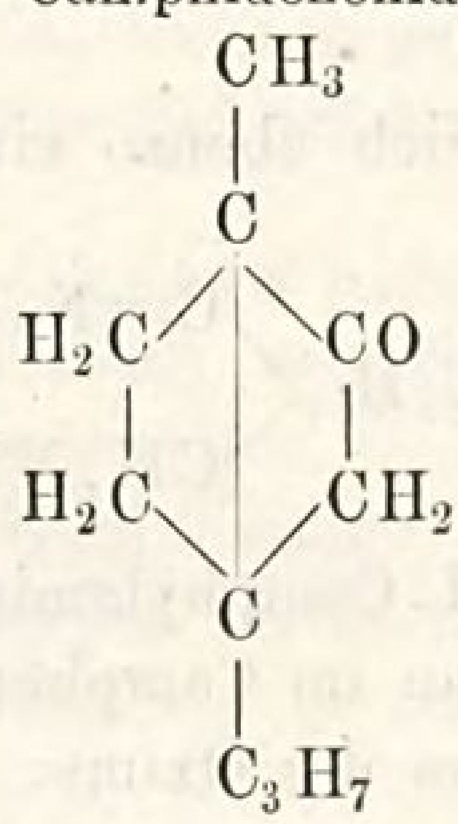
[1]) Leukart und Bach, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 104.

Campherhydrazin, $C_{10}H_{16}{=}N_2H.C_6H_5$, entsteht, wenn man eine weingeistige Campherlösung mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt und dann erhitzt. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche unter dem Druck von 17 mm bei 235⁰ bis 243⁰ siedet, und von trocknem Chlorwasserstoff in Anilin und Campheroximanhydrid zerlegt wird[1]):

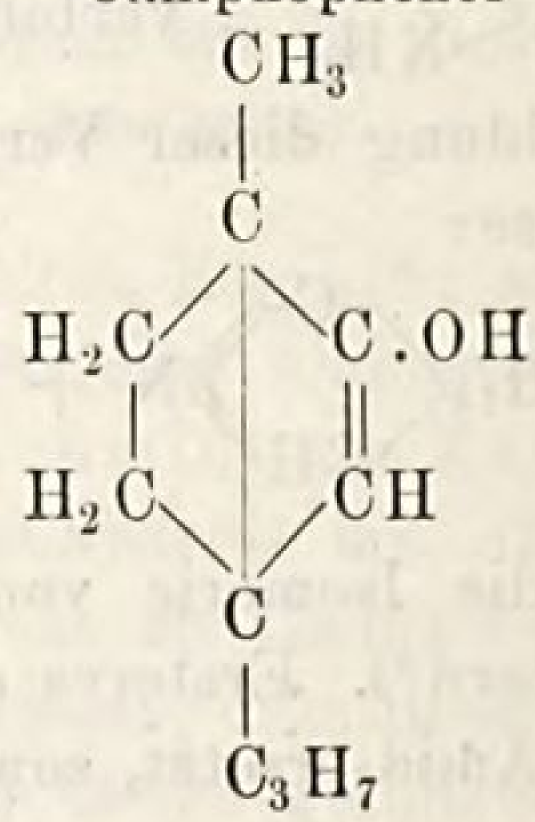


Während bei der Bildung der vorstehenden Verbindungen der Campher als Keton oder Camphidenoxid auftritt, verhält er sich bei der von anderen als Camphophenol:

Camphidenoxid



Camphophenol



Letzteres existirt aber nicht im freien Zustande; wir haben somit hier einen ähnlichen Fall, wie beim Phloroglucin und Isatin, doch mit dem Unterschiede, dass bei diesen die Ketonform unbeständig ist, während beide Formen als beständige im Carvol und Carvacrol auftreten.

Natriumcamphophenat, $C_{10}H_{15}ONa$, gewöhnlich Natriumcampher genannt, entsteht, neben Natriumbornylat, wie schon erwähnt, auf Zusatz von Natrium zu einer Lösung von Campher mit Benzol oder Toluol. Behandelt man das Product mit Aethyljodid, so erhält man ein Gemisch von Bornyläthyläther und Aethylcampher oder Aethylcamphophenat, $C_{10}H_{15}OC_2H_5$, welches eine wie Campher riechende, bei 226⁰ bis 229⁰ siedende Flüssigkeit ist.

(714) Chlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$, erhielt Wheeler durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Campher. Derselbe scheidet sich aus Weingeist als Krystallpulver aus, das bei 95⁰ schmilzt und sich beim Erhitzen auf 200⁰ zersetzt. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali geht er in einen Oxycampher, $C_{10}H_{16}O_2$, über, welcher in kleinen, bei 137⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirt, die wie Campher riechen und mit Wasserdampf flüchtig sind[2]).

1) Balbiano, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref. 663; **19**, Ref. 553.
2) Ann. Chem. Pharm. **146**, 73.

Cazeneuve fand dann, dass beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Campher in absoluten Alkohol sich zwei Monochlorcampher bilden, von welchen einer aus Weingeist in langen, weissen Nadeln oder grossen monoklinen Prismen krystallisirt, die bei 83° bis 84° schmelzen. Er riecht wie Campher, schmeckt aromatisch bitter, siedet bei 244° bis 247° und ist mit Wasserdampf flüchtig. In kleinerer Menge entsteht die andere Modification, welche mikroskopische Krystalle bildet, bei 100° schmilzt, bei 230° bis 237° siedet und durch Behandlung mit alkoholischem Kali in die erste Modification übergeht, weshalb Cazeneuve einen Fall von physikalischer Isomerie annimmt. Wasserstoff im Entstehungszustande verwandelt den Chlorcampher wieder in Campher [1]).

Schiff und Piluti erhielten dann, indem sie Chlor in eine alkalische Lösung von Camphocarbonsäure (siehe unten) leiteten, einen Chlorcampher, welcher ebenfalls in grossen Prismen krystallisirt, welche aber erst bei 93° bis 94° schmelzen, sich aber sonst ganz wie Cazeneuve's Verbindung verhalten [2]). Nach Balbiano sind sie identisch, indem sie von Phenylhydrazin in das unten beschriebene Camphindiphenylhydrazin übergeführt werden, was auch aus der höher schmelzenden Modification erhalten wird [3]). Bei der Oxydation gehen beide in Camphersäure, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, über.

Dichlorcampher, $C_{10}H_{14}Cl_2O$, existirt ebenfalls in zwei isomeren Formen, welche nach Cazeneuve durch Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Campherlösung entstehen, und physikalisch isomer sind. Von diesen krystallisirt eine aus Weingeist in grossen, rhombischen Prismen, welche bei 93° schmelzen, leicht sublimiren und in kaltem Alkohol schwer löslich sind, während die andere darin äusserst löslich ist und daher nur schwierig krystallisirt. Sie schmilzt bei 77° und dreht wie die höher schmelzende gleich stark nach rechts [4]).

Trichlorcampher, $C_{10}H_{13}Cl_3O$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzenen Chlorcampher und bildet kleine, weisse, bei 54° schmelzende Krystalle [5]).

Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$. Laurent fand, dass Campher sich mit Brom zu dem Dibromid vereinigt [6]), welches sich leichter bildet, wenn man eine Lösung von Campher in Chloroform anwendet [7]). Dasselbe krystallisirt in schönen orangerothen Prismen, welche an der Luft Brom abgeben und beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe auf 100° in Bromwasserstoff und Bromcampher zerfallen (Swarts). Um letzteren darzustellen, löst man 30 Theile Campher und 32 Theile Brom in 18 Theilen Chloroform, destillirt letzteres nach einigen Stunden ab, wäscht den Rückstand mit Weingeist und krystallisirt ihn dann aus

[1]) Compt. rend. **94**, 1530; **95**, 1358; **101**, 438; Bull. Soc. chim. **39**, 501. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 887. [3]) Ibid. **20**, Ref. 215. [4]) Compt. rend. **94**, 730, 1360. [5]) Cazeneuve, ibid. **103**, 551, 606. [6]) Ann. Chem. Pharm. **48**, 251. [7]) Swarts, Jahresb. Chem. 1862, 462.

Aether um[1]). Er krystallisirt in monoklinen, mit Chlorcampher isomeren Prismen[2]), welche bei 76⁰ schmelzen und wie Campher riechen. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, noch reichlicher in Chloroform und Benzol. Er siedet bei 274⁰[3]), liefert bei der Oxydation Camphersäure, wird von frei werdendem Wasserstoff, sowie beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wieder in Campher übergeführt, während Natrium ihn in Natriumcamphophenat verwandelt. Von Phosphorpentachlorid wird es selbst bei 100⁰ nicht angegriffen. Aus diesen Reactionen folgt, dass Bromcampher eine dem Tribromphenylbromid (§. 71) ähnliche Constitution hat:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C.OBr\\ \| \\ CH\end{array}\right. .$$

Man wendet ihn in der Medicin als Schlafmittel bei Hysterie, Trunksucht, Delirium tremens u. s. w. an. Die isomeren Chlorcampher haben dieselbe Wirkung[4]) und demnach eine analoge Constitution, was sich noch weiter daraus ergiebt, dass sie, wie Bromcampher, beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Camphindiphenylhydrazin übergehen[5]):

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}COBr\\ \| \\ CH\end{array}\right. + 2N_2H_3.C_6H_5 = C_8H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}N_2H.C_6H_5\\ | \\ C{=}N_2H.C_6H_5\end{array}\right. + HBr + H_2O.$$

Dasselbe bildet eine amorphe, bei 55⁰ schmelzende Masse.

Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$. Swarts fand, dass beim Erhitzen von Monobromcampher mit Brom auf 120⁰ diese Verbindung entsteht, welche bei 114·5⁰ schmilzt. Nach anderen Angaben soll sie aber schon bei 57⁰ schmelzen, was Schiff bestätigte und annahm, dass es sich hier um einen Druckfehler handle, welcher schon seit etwa 15 Jahren von einem Lehrbuch auf ein anderes übergehe[6]).

Wie aber Kachler und Spitzer fanden, existirt Dibromcampher in zwei Modificationen[7]).

α-Dibromcampher entsteht, wenn man Monobromcampher sechs bis acht Stunden mit der berechneten Brommenge auf 120⁰ erhitzt. Aus dem braunen syrupartigen Product scheidet er sich beim Stehen in Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Aus Ligroïn erhält man ihn in rhombischen Krystallen, welche bei 61⁰ schmelzen, mit Wasserdampf flüchtig sind und beim Erhitzen mit weingeistigem Kali in Monobromcampher und Campher übergehen, was auch von frei werdendem Wasserstoff bewirkt wird. Von Phosphorpentachlorid

[1]) Keller, Jahresb. 1880, 726; siehe auch Maisch, ibid. 1873, 499; Gault, ibid. 1874, 538. [2]) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] 14, 110; Cazeneuve u. Morel, Compt. rend. 101, 438. [3]) Perkin, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 125. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 20, Ref. 291. [5]) Balbiano, ibid. 19, Ref. 553; 20, Ref. 215. [6]) Ibid. 14, 1378. [7]) Monatsh. Chem. 3, 205.

wird er nicht angegriffen und durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid geht er in Camphocarbonsäure über.

β-Dibromcampher entsteht, wenn man die vorhergehende Verbindung oder Monobromcampher mit Brom zehn bis zwölf Stunden auf 125^0 bis 130^0 erhitzt. Er krystallisirt in rhombischen, bei 115^0 schmelzenden Tafeln, welche mit Wasserdampf nur schwer flüchtig sind und ebenfalls von Phosphorchlorid nicht angegriffen werden. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert er eine ölige, nicht einheitliche Flüssigkeit, und behandelt man ihn in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam, so geht er wieder in Campher über.

Jodcampher, $C_{10}H_{15}JO$, entsteht durch Einwirkung von Cyanjodid auf Natriumcampher und bildet mit Chlorcampher isomorphe, bei 43^0 bis 44^0 schmelzende Krystalle [1]).

(715) Nitrocampher, $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, erhält man aus den folgenden Verbindungen, indem man sie mit alkoholischem Kali behandelt oder auf sie in ätherischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure einwirkt [2]). Am besten aber kocht man die weingeistige Lösung mit Zink, auf welchem Kupfer niedergeschlagen ist. Nitrocampher krystallisirt aus Weingeist in rhombischen Prismen, dreht stark nach links und schmilzt bei 100^0 bis 101^0 [3]). Nach Schiff hat er folgende Constitution:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C.OH \\ \| \\ C.NO_2 \end{array}\right. .$$

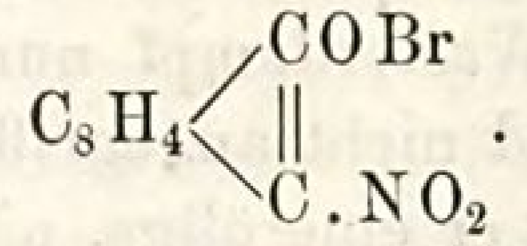
Er ist eine kräftige, monobasische Säure, die sehr charakteristische Salze liefert, welche Cazeneuve untersucht hat. Sie sind rechtsdrehend und zersetzen sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines myrrhenähnlichen Geruchs. Die der Alkalimetalle und das des Magnesiums sind in Wasser löslich.

Das Zinksalz, $[C_{10}H_{14}(NO_2)O]_2Zn + H_2O$, krystallisirt aus Weingeist in grossen, sechsseitigen, anscheinend rhombischen Tafeln. Das Kupfersalz, $[C_{10}H_{14}(NO_2)O]_2Cu + H_2O$, ist ein kastanienbrauner Niederschlag, der sich mit derselben Farbe in Weingeist löst und sich daraus in kleinen, grasgrünen Krystallen ausscheidet. Das Ferrosalz bildet granatrothe Tafeln, die wahrscheinlich mit dem Zinksalz isomorph sind, und das Ferrisalz ist ein blutrother Niederschlag, der sich in Weingeist mit derselben Farbe löst.

Nitrochlorcampher, $C_8H_{14}Cl(NO_2)O$, entsteht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Chlorcampher und krystallisirt aus Weingeist in langen, bei 93^0 bis 94^0 schmelzenden Nadeln. Neben ihm bildet sich eine isomere Verbindung, welche eine campherähnliche Masse ist, die bei 83^0 schmilzt und bitter aromatisch schmeckt.

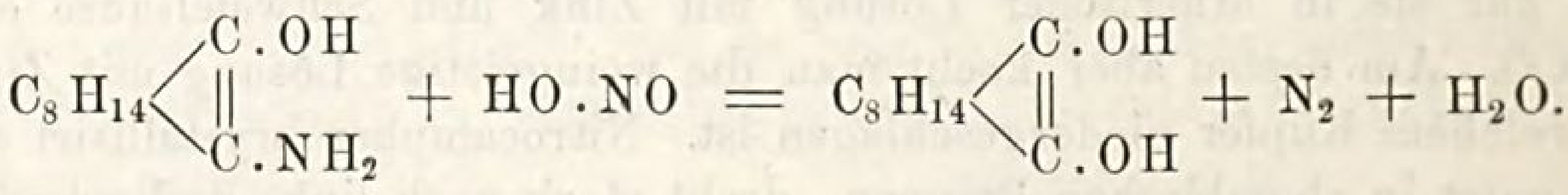
1) Haller, Compt. rend. **87**, 695. 2) Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1402; Schiff und Piluti, ibid. **16**, 889. 3) Cazeneuve, Bull. Soc. chim. **47**, 920; **49**, 92.

Nitrobromcampher, $C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$, bildet grosse, rhombische Prismen und ist isomorph mit der vorhergehenden Verbindung und mit Dichlorcampher [1]). Er schmilzt bei 104° bis 105°, löst sich kaum in kaltem Weingeist und nicht in Alkalien, weshalb ihm nach Schiff folgende Constitution zukommt:



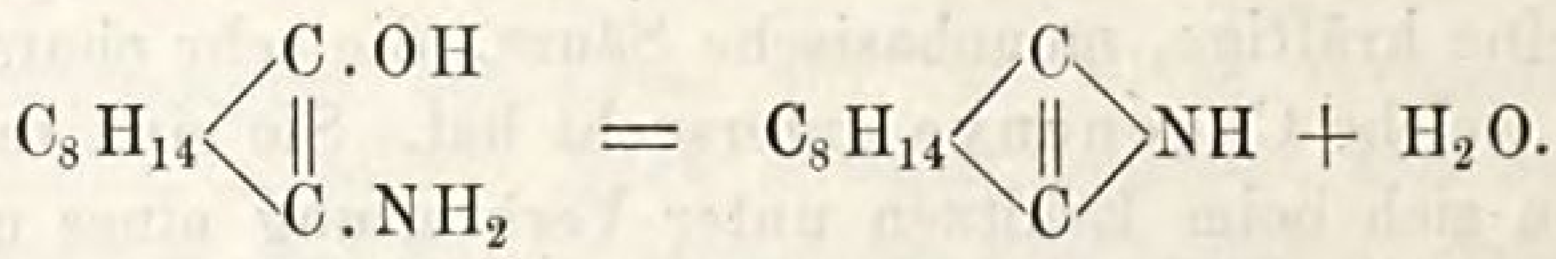
Amidocampher, $C_{10}H_{15}(NH_2)O$, entsteht, wenn man Natriumamalgam zu einer Lösung von Nitrocampher in starker Kalilauge setzt. Er ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche bei 246·4° siedet, beim Erkalten wachsartig erstarrt, durchdringend ammoniakalisch riecht, alkalisch reagirt und sich in jeder Beziehung als primäres Amin verhält. Sein Hydrochlorat krystallisirt in schönen, weissen Nadeln.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung der Base entsteht das dem Oxycampher isomere Dihydroxycamphen:

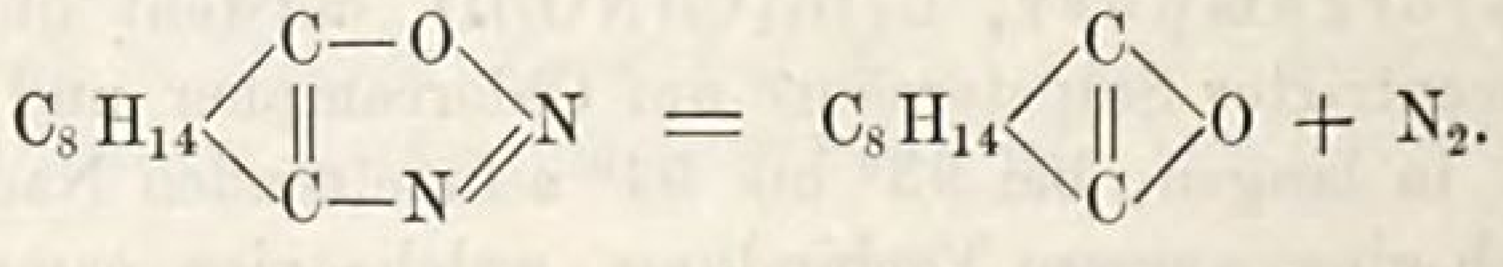


Dasselbe ist eine krystallinische Masse, welche bei 154° bis 155° schmilzt und mit Wasserdampf flüchtig ist.

Camphimid, $C_{10}H_{15}N$, bildet sich beim Kochen des salzsauren Amidocamphers mit Wasser:



Dasselbe ist isomer mit Campheroximanhydrid und bildet eine ölige, coniinähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur erstarrt. Mischt man die Lösung seines chlorwasserstoffsauren Salzes mit Natriumnitritlösung bei 0°, so scheidet sich eine Verbindung aus, welche aus grossen, gelben, bei 73° bis 74° schmelzenden Tafeln krystallisirt und die Formel $C_{10}H_{14}N_2O$ hat. Schiff betrachtet sie als eine Diazoverbindung und nicht als Nitrosocamphimid, da sie bei Einwirkung von Essigsäure und Zinkstaub kein Hydrazin liefert, sondern wieder in Amidocampher übergeht. Erhitzt man sie auf 140°, so entsteht Dehydrocampher oder Camphinoxid:

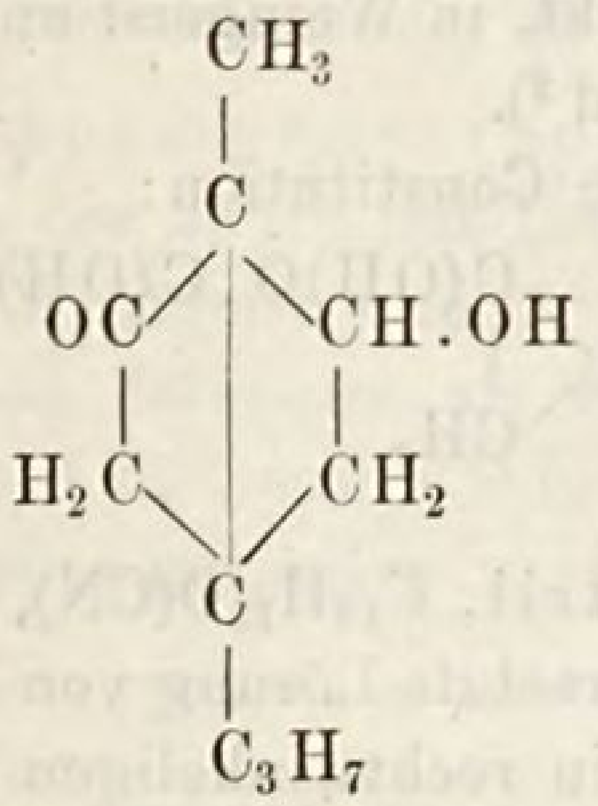


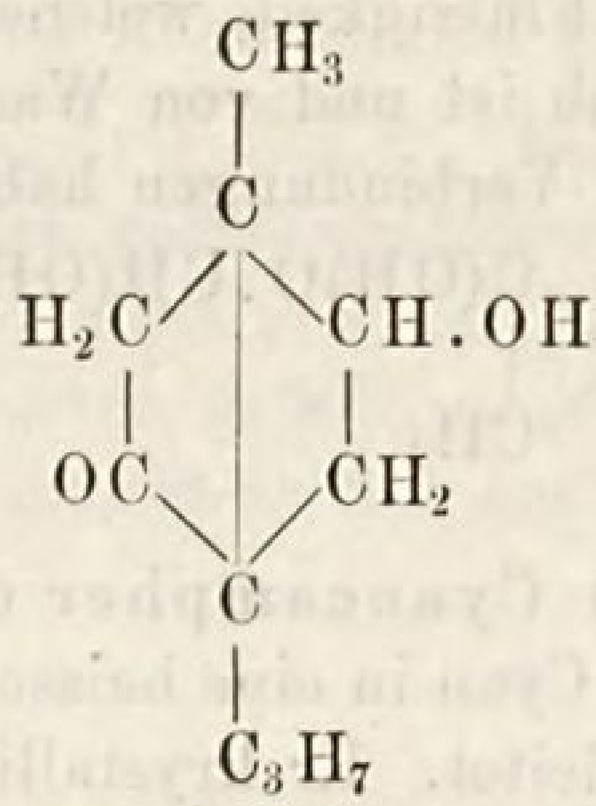
Dasselbe ist ein krystallinischer, bei 160° schmelzender Körper, welcher wie Campher riecht und sich mit Wasserdampf verflüchtigt [2]).

[1]) Cazeneuve, Compt. rend. **101**, 438. [2]) Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1375.

Oxyisocampher, $C_{16}H_{15}O(OH)$. Das Acetat desselben entsteht, neben Campher, wenn man Bornylacetat in essigsaurer Lösung mit Chromtrioxid oxydirt und krystallisirt in Prismen, welche bei 69° schmelzen, siedet unter schwacher Zersetzung bei 273·5° und geht beim Kochen mit Kalilauge in Oxyisocampher über, welcher beim Verdampfen der ätherischen Lösung als krystallinische Masse zurückbleibt, die schwach nach Vanille riecht, leicht sublimirt und unter Zersetzung bei 248° bis 249° schmilzt. Von Salpetersäure wird er zu Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, oxydirt (§. 720) [1]).

Seine Constitution wird wahrscheinlich durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt:



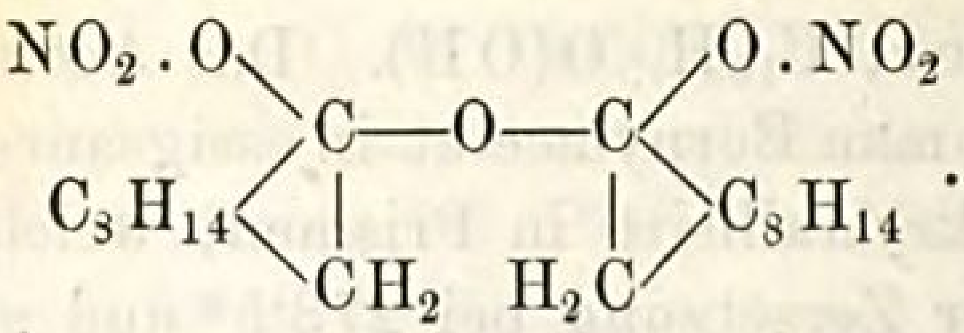


Additionsproducte des Camphers. Derselbe bildet mit Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid und Stickstoffperoxid flüssige Verbindungen, welche von Wasser zersetzt werden und noch nicht näher untersucht sind.

Jodwasserstoffcampher, $C_{10}H_{16}O, JH$, entsteht, neben anderen Producten (§. 711), beim Erhitzen von Campher mit Jod und bildet Krystalle, welche an der Luft rauchen und rasch zerfliessen.

Salpetersaurer Campher, $(C_{10}H_{16}O)_2N_2O_5$. Diese eigenthümliche Verbindung erhielt Brandes durch Erhitzen von Campher mit verdünnter Salpetersäure [2]). Sie bildet sich, neben Camphersäure, wenn man Campher mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·37 in einer Retorte kocht, wobei sie als ölige Flüssigkeit überdestillirt, welche campherartig und zugleich säuerlich riecht, von Wasser unter Abscheidung von Campher zersetzt wird, während trockene Potasche darauf nicht einwirkt. Sie ist mit Salpetersäure ohne Zersetzung flüchtig; beim Erhitzen für sich aber zerfällt der grösste Theil unter Entwickelung salpetriger Dämpfe [3]). Ihre Constitution ist jedenfalls ähnlich der des salpetersauren Cinnamaldehyds (§. 584):

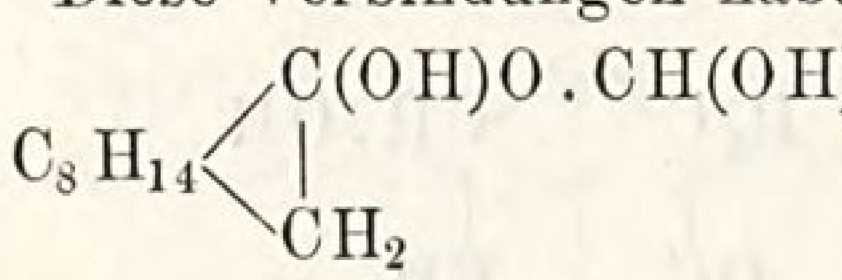
[1]) Schrötter, Monatsh. Chem. 2, 224. [2]) Schweigg. Journ. 38, 257.
[3]) Kachler, Ann. Chem. Pharm. 159, 285.

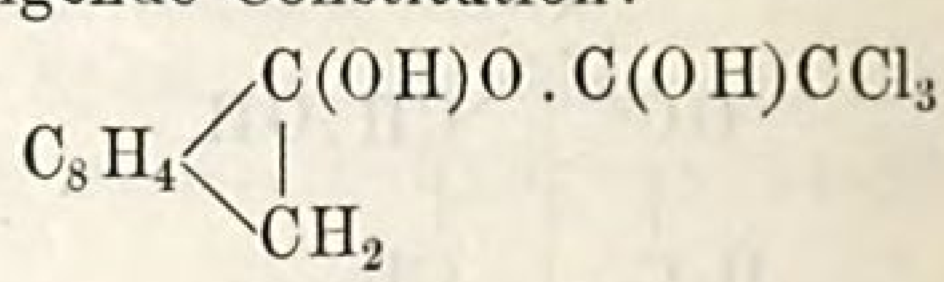


Fluorborcampher, $C_{10}H_{16}O,BF_3$, bildet sich, wenn man Borfluorid in geschmolzenen Campher leitet und krystallisirt in Nadeln, welche bei 70° schmelzen [1]).

Aldehydcampher entsteht, wenn man Campher mit einer Aldehydlösung zusammenschüttelt, und ist eine ölige Flüssigkeit, welche leicht wieder Aldehyd abgiebt und von Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Reibt man Chloralhydrat mit Campher zusammen, so bildet sich eine dicke Flüssigkeit, welche stechend schmeckt, in Weingeist und Chloroform löslich ist und von Wasser zersetzt wird [2]).

Diese Verbindungen haben wohl folgende Constitution:



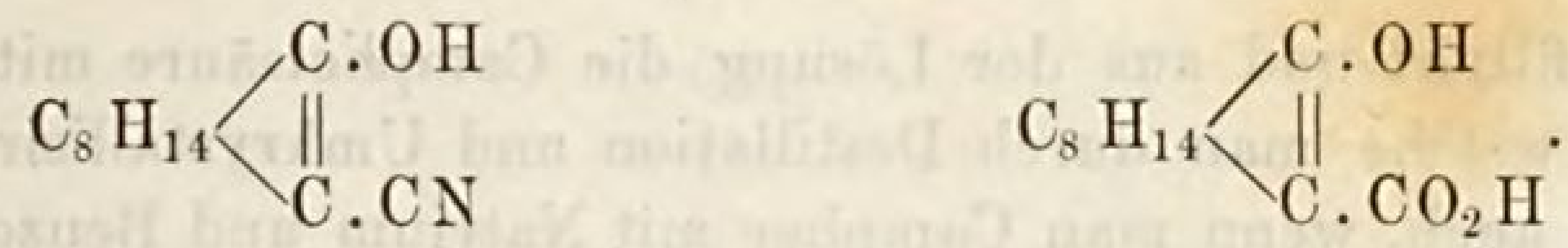


(**716**) Cyancampher oder Camphonitril, $C_{10}H_{15}O(CN)$, entsteht, wenn man Cyan in eine heisse, mit Natrium versetzte Lösung von Campher in Toluol leitet. Er krystallisirt aus Aether in rechtwinkeligen Prismen, schmilzt bei 127° bis 128°, unter Zersetzung bei 250°. Löst man ihn in warmer Natronlauge, so scheidet sich beim Erkalten Natriumcyancamphophenat, $C_{10}H_{14}(ONa)CN$, in feinen Nadeln aus, welche in Weingeist löslich sind, aber von Wasser zersetzt werden. Das Kaliumsalz bildet perlglänzende Täfelchen [3]).

Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{15}O(CO_2H)$. Diese von Baubigny entdeckte Verbindung erhält man, indem man 150 g Campher in 500 ccm Toluol löst, auf 90° erhitzt, 16 g Natrium zusetzt und Kohlendioxid einleitet. Man schüttelt das Product mit Wasser aus und lässt stehen, bis sich das zugleich gebildete Borneol ausgeschieden hat, filtrirt es ab, säuert die concentrirte Lösung mit Salzsäure an und schüttelt sie mit Aether aus. Beim Verdunsten bleibt unreine Camphocarbonsäure zurück, die man aus warmem, nicht kochendem Wasser umkrystallisirt [4]). Sie krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, seideglänzenden Nadeln und aus Wasser und Aether in monoklinen Prismen, welche bei 123° bis 124° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen in Kohlendioxid und Campher zerfallen. Sie entsteht auch aus Dibromcampher durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxid.

Ihre Bildung entspricht der von Salicylsäure aus Phenol, und da ihr Nitril sich als Phenol verhält, so gelangen wir zu folgenden Constitutionsformeln:

1) Landolph, Compt. rend. **86**, 539. 2) Cazeneuve, Bull. Soc. chim. **34**, 209; **36**, 650. 3) Haller, Compt. rend. **87**, 843; **102**, 1477. 4) Kachler und Spitzer, Monatsh. Chem. **2**, 233.



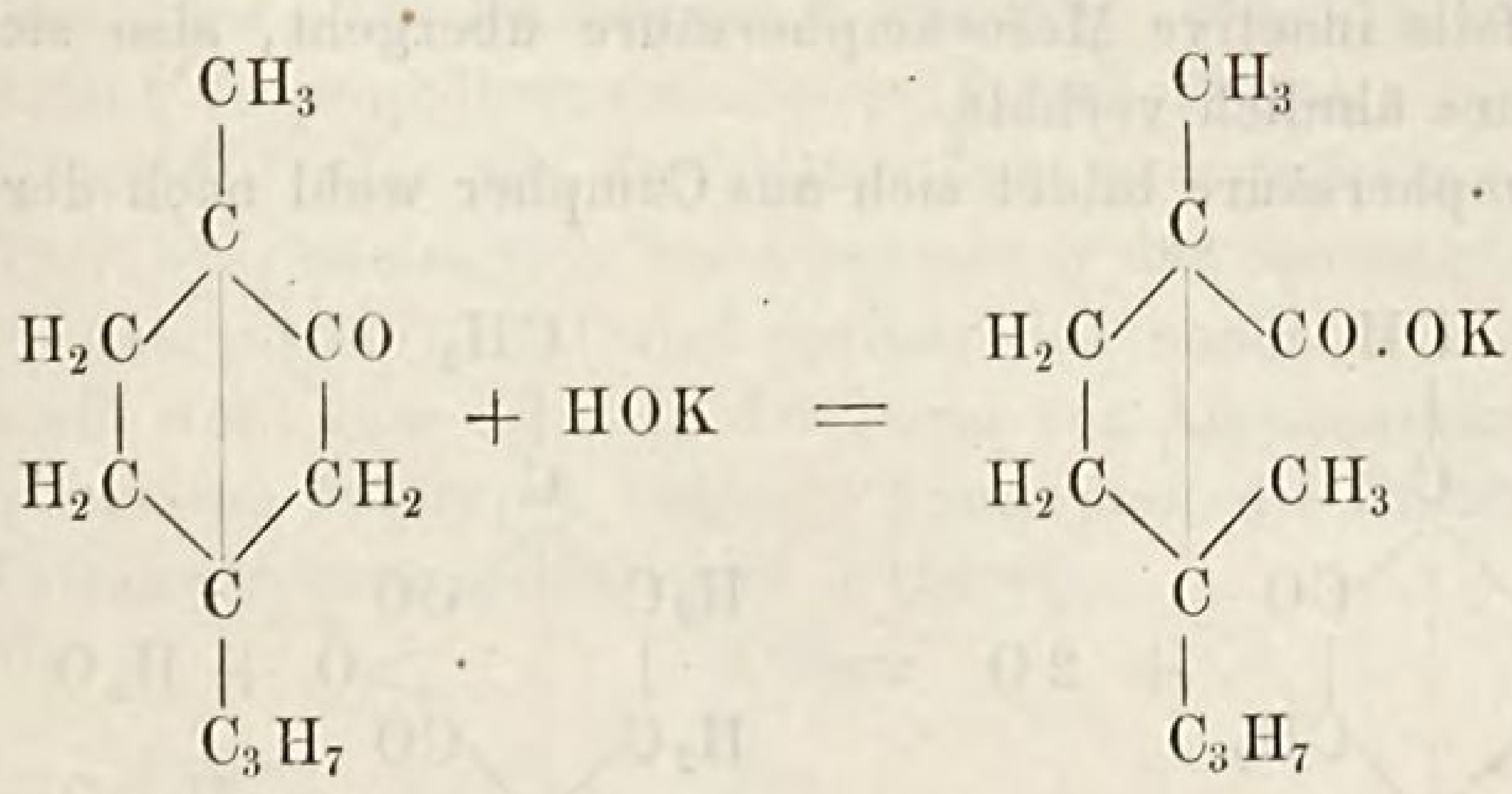
Aethylcamphocarbonat, $C_{10}H_{14}(OH)CO_2.C_2H_5$, erhielt Haller, indem er eine mit Chlorwasserstoff gesättigte, alkoholische Lösung des Nitrils stehen liess, und Roser stellte es so aus der Säure dar [1]). Es ist eine nach Campher riechende, bei 276° siedende Flüssigkeit.

Chlorcamphocarbonsäure, $C_{10}H_{14}ClO.CO_2H$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine alkalische Lösung der Säure und scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in weissen, krystallinischen Flocken aus, welche bei 93° bis 94° unter Gasentwickelung schmelzen und bei 100° vollständig in Chlorcampher und Kohlendioxid zerfallen [2]).

Bromcamphocarbonsäure, $C_{10}H_{14}BrO.CO_2H$, bildet sich, wenn man die Säure mit Brom unter Abkühlen zusammenbringt. Sie ist leicht in Weingeist und Aether löslich, und wird aus der alkalischen Lösung von Salzsäure als krystallinisches Pulver gefällt, welches beim Erhitzen auf 65°, sowie beim Kochen mit Weingeist in Kohlendioxid und Bromcampher gespalten wird.

Oxydationsproducte des Camphers.

(717) Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, erhielt Delalande [3]), als er Campherdampf über auf 300° bis 400° erhitzten Kalikalk leitete. Sie entsteht auch bei anhaltendem Kochen von Campher mit weingeistigem Kali:



Am besten aber erhält man sie, wenn man Kalium in eine bei 130° siedende Lösung von Campher in Steinöl einträgt, wobei sich zugleich Natriumbornylat und Natriumcampher bilden, und zwar bei niedriger Temperatur vorherrschend [4]). Die ausgeschiedene Masse wird abgepresst und mit Wasser behandelt, wobei sich Campher und Borneol ausscheiden,

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 3112. [2]) Schiff und Puliti, ibid. **16**, 887; J. de Santos e Silva, ibid. **6**, 1092. [3]) Ann. Chem. Pharm. **38**, 337. [4]) Malin, ibid. **145**, 201; Kachler, ibid. **162**, 259.

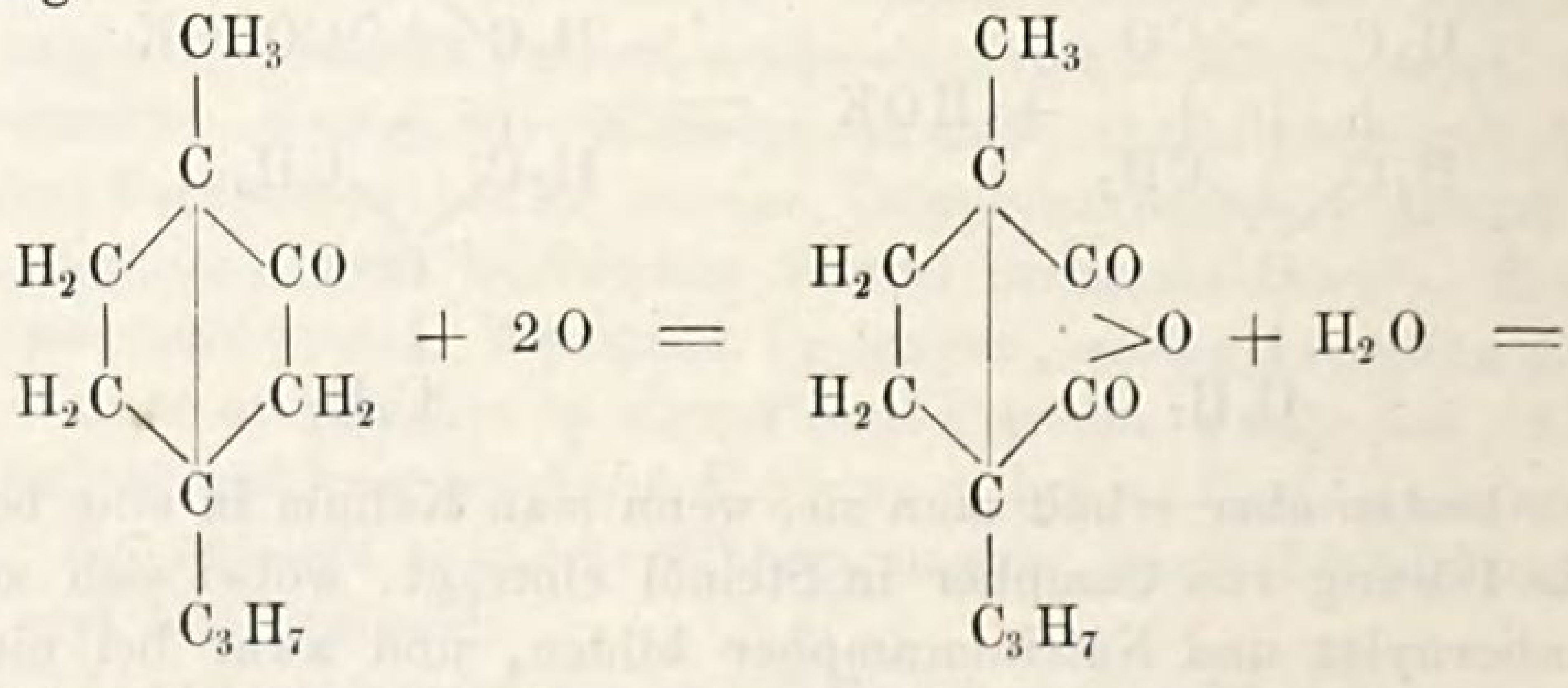
die man abfiltrirt und aus der Lösung die Campholsäure mit Schwefelsäure fällt, welche man durch Destillation und Umkrystallisiren reinigt. Sie entsteht auch, wenn man Campher mit Natrium und Benzol auf 280⁰ erhitzt [1]).

Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, zerbrechlichen Prismen und aus Aetheralkohol in weichen Blättern, welche bei 95⁰ schmelzen, leicht sublimiren und mit Wasserdampf flüchtig sind.

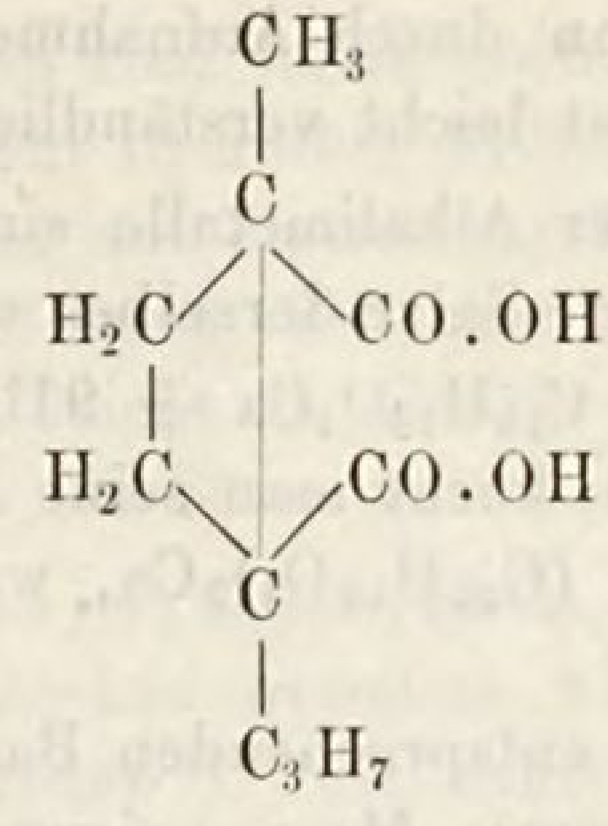
Campholchlorid, $C_{10}H_{17}OCl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure und ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 222⁰ bis 226⁰ siedet.

(718) Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$. Kosegarten, dessen *Dissertatio de camphora et partibus quae eam constituunt* 1785 erschien, versuchte den Campher durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure möglichst zu dephlogistisiren, und erhielt so eine Säure, welche er der Oxalsäure ähnlich fand, aber doch für eigenthümlich hielt. Dörfurt erklärte 1793 dieselbe für Benzoësäure, was Bouillon-Lagrange 1799 und Bucholz 1809 widerlegten. Sie wurde dann ausführlich von verschiedenen Chemikern untersucht, und ihre Zusammensetzung von Malaguti, Liebig und Laurent festgestellt [2]). Bouchardat fand, dass sie rechtsdrehend ist [3]). Durch Oxydation von linksdrehendem Campher erhielt Chautard eine Camphersäure, welche sich von der gewöhnlichen nur dadurch unterscheidet, dass sie gerade so stark nach links dreht als jene nach rechts. Beide vereinigen sich, wie die Weinsäuren, zu der inactiven Paracamphersäure [4]), während, wenn man Camphersäure mit Wasser stark erhitzt, sie in die ebenfalls inactive Mesocamphersäure übergeht, also sich auch so der Weinsäure ähnlich verhält.

Die Camphersäure bildet sich aus Campher wohl nach der folgenden Gleichung:



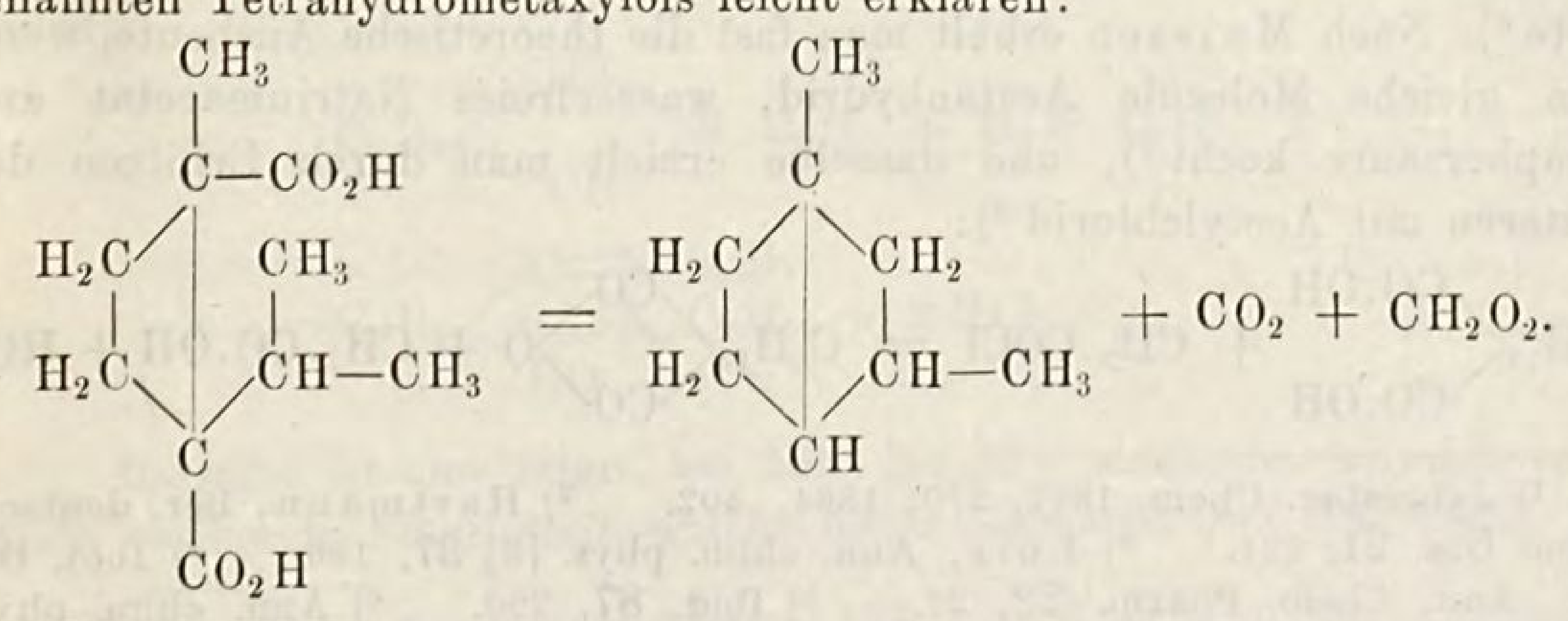
[1]) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 99. [2]) Ann. Chem. Pharm. **22**, 38, 50 und 135. [3]) Jahresber. Chem. 1863, 556. [4]) Chautard, Ann. Chem. Pharm. **127**, 121.



Sie entsteht auch durch Oxydation von Campholsäure mit concentrirter Salpetersäure (Kachler).

Um sie darzustellen, destillirt man Campher in einer Retorte mit zehn Theilen concentrirter Salpetersäure, giesst das Destillat wiederholt zurück, bis sich der Campher gelöst hat und sich keine salpetrigen Dämpfe mehr entwickeln, wobei man, wenn nöthig, zuweilen frische Salpetersäure zusetzt (Laurent). Nach Wreden bringt man je 150 g Campher und zwei Liter Salpetersäure vom specif. Gewicht 1·27 in Kolben von vier Liter Inhalt und kittet in den Hals mit Gyps ein Ableitungsrohr für die Stickstoffoxide, erwärmt dann auf lebhaft siedendem Wasserbade, bis die Dämpfe nur schwach gefärbt sind, was etwa 50 Stunden in Anspruch nimmt. Das Product wird in das Natriumsalz verwandelt und dieses einmal umkrystallisirt. 1500 g Campher lieferten 725 bis 805 g reine Camphersäure [1]).

Dieselbe ist leicht in Weingeist löslich; 100 Theile Wasser lösen bei 12^0 0·625 und kochendes etwa 10 Theile. Sie krystallisirt in Blättchen oder monoklinen, bei 178^0 schmelzenden Prismen. Schmilzt man sie mit Kali, so entsteht Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure). Erhitzt man sie mit Zinkchlorid [2]) oder mit destillirter Jodwasserstoffsäure auf 200^0, so entsteht Tetrahydrometaxylol; bei Anwendung der concentrirten Säure aber Hexhydrometaxylol [3]). Hierbei spalten sich zunächst Kohlendioxid und Wasserstoff, wohl zum Theil in der Form von Ameisensäure, ab, und da die Camphersäure Isopropyl enthält, kann man die Bildung des sogenannten Tetrahydrometaxylols leicht erklären:



[1]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 323. [2]) Ballo, ibid. **197**, 321. [3]) Wreden, ibid. **187**, 156.

Dass dasselbe sich dann durch Aufnahme von Wasserstoff in Hexhydrometaxyl verwandelt, ist leicht verständlich.

Camphorate. Die der Alkalimetalle sind sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig; saure Salze derselben scheinen nicht zu existiren.

Calciumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Ca + 9H_2O$, bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle; kocht man seine Lösung mit Camphersäure, so entsteht das saure Salz, $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ca$, welches in grossen Prismen krystallisirt.

Kemper hat auch die entsprechenden Baryumsalze dargestellt; dagegen existirt nur das normale Magnesiumcamphorat, welches mit verschiedenen Mengen Wasser krystallisirt [1]). Die Salze der meisten anderen Metalle sind in Wasser schwer oder nicht löslich. Die löslichen drehen schwächer als die freie Säure, während bei Aepfelsäure, Weinsäure, Asparaginsäure und Chinasäure das Umgekehrte stattfindet [2]).

Saures Methylcamphorat, $C_{10}H_{15}(CH_3)O_4$, entsteht durch Destillation von Camphersäure mit Holzgeist und Schwefelsäure, wobei man es als zähes Oel erhält, das nach einiger Zeit mit Wasser in Berührung krystallinisch erstarrt und aus Weingeist in rhombischen Prismen krystallisirt, welche bei 68° schmelzen. Seine alkoholische Lösung giebt krystallinische Niederschläge mit Bleiacetat und Kupferacetat [3]).

Normales Aethylcamphorat, $C_{10}H_{14}(C_2H_5)O_4$. Durch Destillation von Camphersäure mit Weingeist und Schwefelsäure erhält man den sauren Ester als dicke, wasserhelle Flüssigkeit, welche bei der Destillation in Camphersäureanhydrid und die normale Verbindung zerfällt. Dieselbe ist eine bei 285° bis 287° siedende, ölige Flüssigkeit, welche unangenehm, fast unerträglich riecht und sehr unangenehm bitter schmeckt [4]).

(719) Camphoryloxid, $C_{10}H_{14}O_3$. Das Anhydrid der Camphersäure erhielt schon Bouillon-Lagrange 1799 durch Destillation der letzteren. Es wurde dann von Malaguti und von Laurent weiter untersucht; Gerhardt und Chiozza fanden, dass man es auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphersäure erhält [5]), und Walter stellte es dar, indem er die Säure in Vitriolöl löste und die Lösung mit Wasser fällte [6]). Nach Maissen erhält man fast die theoretische Ausbeute, wenn man gleiche Molecüle Acetanhydrid, wasserfreies Natriumacetat und Camphersäure kocht [7]), und dasselbe erzielt man durch Erhitzen der letzteren mit Acetylchlorid [8]):

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + CH_3.COCl = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + CH_3.CO.OH + HCl.$$

1) Jahresber. Chem. 1862, 270; 1864, 402. 2) Hartmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 221. 3) Loir, Ann. chim. phys. [3] 37, 196. 4) Ibid. 64, 152; Ann. Chem. Pharm. 22, 32. 5) Ibid. 87, 290. 6) Ann. chim. phys. [3] 9, 177. 7) Gaz. chim. ital. 10, 286. 8) Anschütz, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1881.

Andere Bildungsweisen sind schon oben erwähnt worden.

Camphoryloxid ist leicht in Aether löslich und krystallisirt aus Weingeist in langen Nadeln oder auf Zusatz von Benzol in glänzenden, rhombischen Prismen (Montgolfier). Es schmilzt bei 216° bis 217°, siedet oberhalb 270°, sublimirt leicht in Nadeln und wird von kochendem Wasser wieder langsam in die Säure verwandelt.

Bromcamphoryloxid, $C_{10}H_{13}BrO_3$. Dasselbe, welches gewöhnlich Bromcamphersäureanhydrid genannt wird, entsteht beim Erhitzen von Camphoryloxid mit Brom [1]). Es scheidet sich aus Chloroform in grossen, derben, rhombischen Krystallen ab, welche bei 215° schmelzen.

Camphorylchlorid, $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$, bildet sich durch Einwirkung von zwei Molecülen Phosphorpentachlorid auf ein Molecül Camphersäure und ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt und von Wasser langsam in Camphersäure verwandelt wird. Ammoniakgas verwandelt es in eine zähe Masse von Camphoramid, $C_{10}H_{14}O_2(NH_2)_2$, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt [2]).

Camphoraminsäure, $C_8H_{14}(CO.NH_2)CO_2H$. Wenn man eine kochende, concentrirte, alkoholische Lösung des Anhydrids mit Ammoniak sättigt, so krystallisirt beim Erkalten Ammoniumcamphoramat aus, das man in Wasser löst und mit Salzsäure zersetzt. Die freie Säure krystallisirt in durchsichtigen, rechtwinkeligen Prismen [3]).

Camphorimid, $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$, erhielt Laurent durch Erhitzen von Ammoniumcamphoramat. Es krystallisirt aus Weingeist in sechsseitigen Tafeln, sublimirt schon bei 150° und schmilzt in zugeschmolzenen Röhren bei 180° [4]).

Camphoräthylimid, $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.C_2H_5$, entsteht beim Erhitzen von camphersaurem Aethylamin und ist eine krystallinische Masse, welche bei 47° bis 48° schmilzt, bei 271° bis 273° siedet und durch Einwirkung von Phosphorchlorid ein krystallinisches Chlorid liefert, das von Aethylamin in Camphoräthylimidäthylimidin verwandelt wird:

$$C_8H_{14}\left\langle{}^{CCl_2}_{CO}\right\rangle N.C_2H_5 + H_2N.C_2H_5 =$$

$$C_8H_{14}\left\langle{}^{C=N.C_2H_5}_{CO}\right\rangle N.C_2H_5 + 2\,HCl.$$

Dasselbe ist eine ölige, bei 285° bis 286° siedende, schwach narkotisch riechende Flüssigkeit, welche bitter schmeckt und eine starke Base

[1]) Wreden, Ann. Chem. Pharm. 163, 330; Fittig u. Woringer, ibid. 227, 1. [2]) Moitessier, ibid. 120, 252. [3]) Laurent, ibid. 60, 320. [4]) Ballo, ibid. 197, 334.

ist, die beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wieder in Camphoräthylimid und Aethylamin zerfällt [1]).

Paracamphersäure entsteht, wie schon oben erwähnt, wenn man concentrirte Lösungen von Rechts- und Linkscamphersäure mischt, wobei Temperaturerhöhung eintritt und sie sich beim Erkalten ausscheidet. Sie ist weniger löslich als ihre Isomeren und bildet sich auch durch Oxydation des im Lavendelöl enthaltenen, inactiven Camphers [2]).

Mesocamphersäure entsteht beim Erhitzen von Camphersäure mit rauchender Salzsäure auf 140° [3]), sowie auch, neben Paracamphersäure, wenn man mit Wasser auf 180° bis 220° erhitzt [4]). Sie ist in Wasser leichter löslich als gewöhnliche Camphersäure und krystallisirt in weichen, matten Nadeln, welche bei 113° schmelzen.

(720) Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, erhielt Wreden, indem er Camphersäureanhydrid mit Brom behandelte und das Product mit Wasser kochte [5]). Kachler gewann sie bald darauf durch Erhitzen von Campholsäure mit feuchtem Brom [6]). Wreden betrachtete sie als Oxycamphersäureanhydrid; Fittig aber machte darauf aufmerksam, dass sie ganz das Verhalten einer Lactonsäure zeigt, deren Bildung leicht zu erklären ist, wenn man annimmt, dass das zuerst gebildete gebromte Anhydrid in Bromcamphersäure und diese in Oxycamphersäure übergeht, welche dann in Wasser und ihr Lacton zerfällt [7]):

$$C_8H_{13}\begin{cases}Br\\ CO.OH\\ CO.OH\end{cases} + H_2O = HBr + C_8H_{13}\begin{cases}OH\\ CO.OH\\ CO.OH\end{cases} =$$

$$C_8H_{13}\begin{cases}O\\ CO\\ CO.OH\end{cases} + H_2O.$$

Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde bald darauf von Rudzinsky-Rudno bewiesen, welcher Salze der zweibasischen Oxycamphersäure darstellte [8]).

Um Camphansäure darzustellen, erhitzt man 10 g Camphersäure mit 12 g Brom auf 120°, bis die Farbe des letzteren verschwunden ist, und kocht das Product mit Wasser. Um noch vorhandene Camphersäure zu trennen, stellt man die Baryumsalze dar und reinigt sie durch Umkrystallisiren [9]).

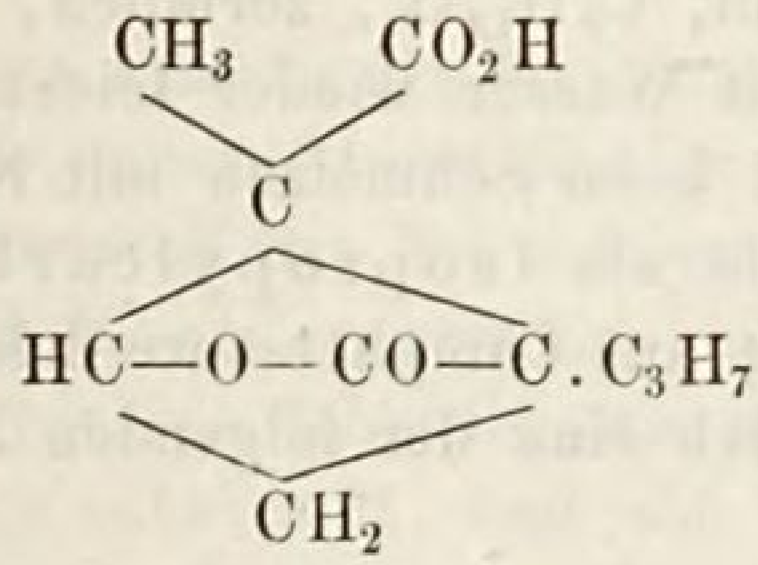
Camphansäure ist leicht in Weingeist und Aether löslich; aus heissem Wasser krystallisirt sie in federförmigen Formen oder in derben, monosymmetrischen Prismen, welche bei 200° schmelzen.

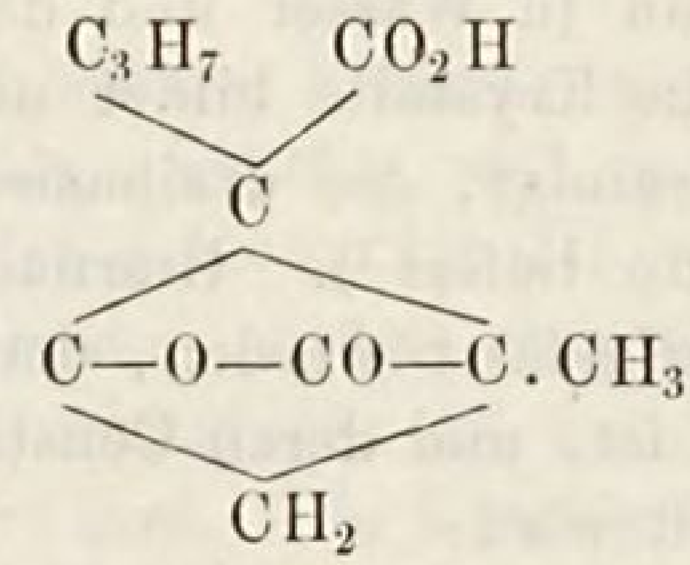
1) Wallach u. Kamenski, Ann. Chem. Pharm. **214**, 241. 2) Chautard, ibid. **124**, 121. 3) Wreden, ibid. **163**, 327. 4) Jungfleisch, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 680. 5) Ann. Chem. Pharm. **163**, 330. 6) Ibid. **162**, 264. 7) Ibid. **172**, 151. 8) Inauguraldiss. Würzburg 1879. 9) Fittig und Woringer, Ann. Chem. Pharm. **227**, 1.

Baryumcamphanat, $2(C_{10}H_{13}O_4)_2Ba + 7H_2O$, bildet grosse Krystalle.

Aethylcamphanat, $C_{10}H_{13}O_4 . C_2H_5$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure und krystallisirt in dünnen Prismen, welche bei 63° schmelzen und leicht sublimiren (Wreden).

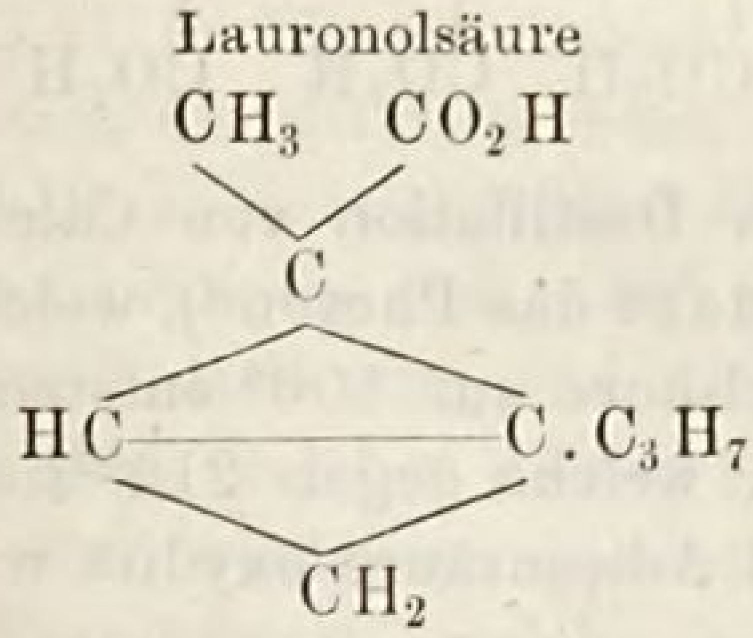
Die Constitution der Camphansäure wird durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt:



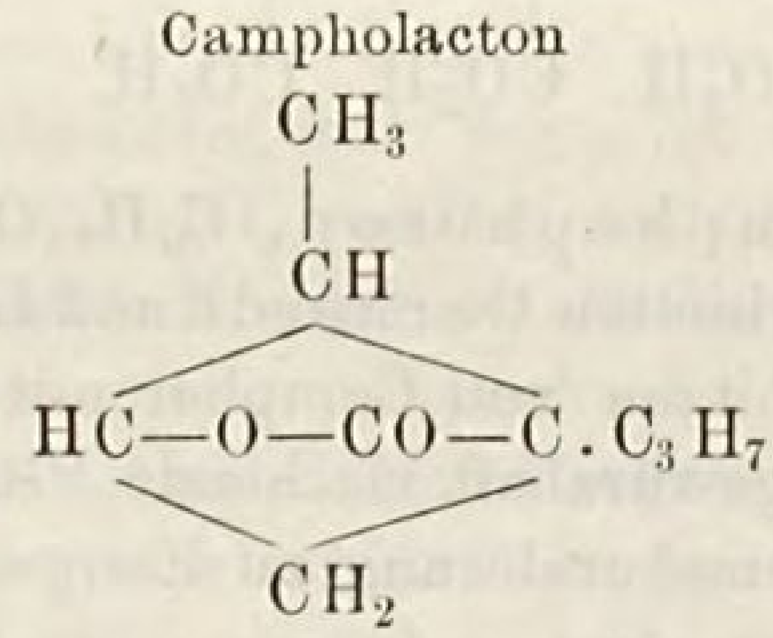


Unterwirft man sie der trockenen Destillation, so zerfällt sie zum Theil unter Abspaltung von Kohlendioxid in zwei isomere Verbindungen, deren Constitution sich, wenn man der Camphansäure die erstere Formel giebt, durch folgende ausdrücken lässt:

Lauronolsäure



Campholacton



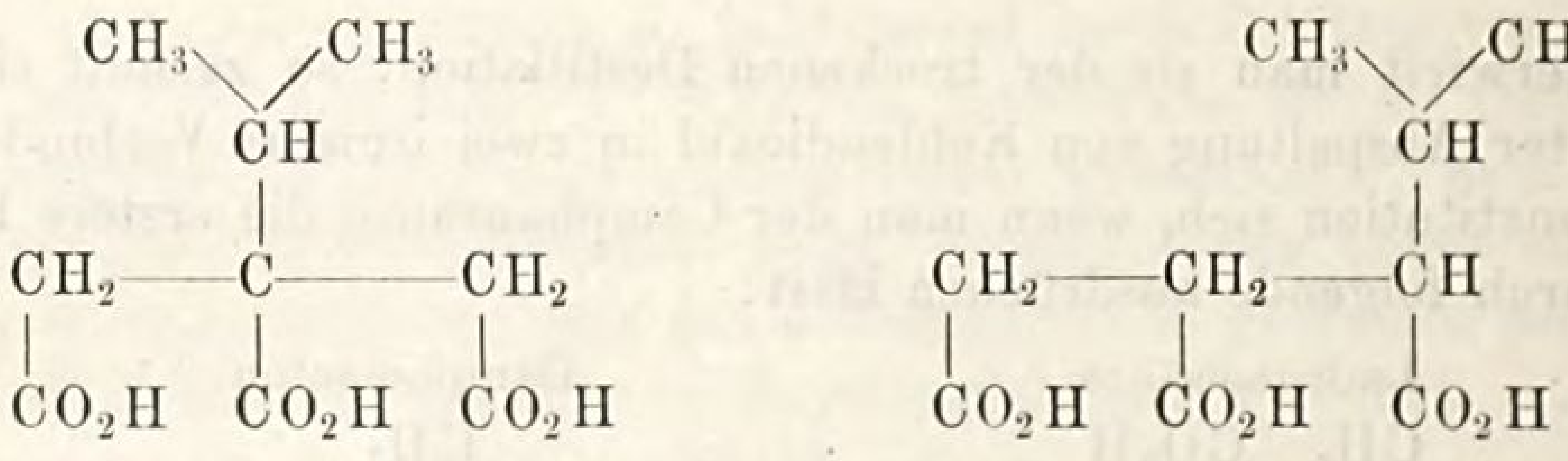
Lauronolsäure, $C_9H_{14}O_2$, entsteht auch, neben dem Lacton, wenn man Baryumcamphanat mit Wasser auf 200° erhitzt. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, welche in kaltem Wasser ziemlich, in heissem und in Aether leicht löslich ist. Von verdünnter Salzsäure wird sie schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, aber höchstens bis zur Hälfte in das isomere Lacton verwandelt.

Calciumlaurolonat, $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen auf der Oberfläche der Lösung in eigenthümlich dendritisch verzweigten Nädelchen ab.

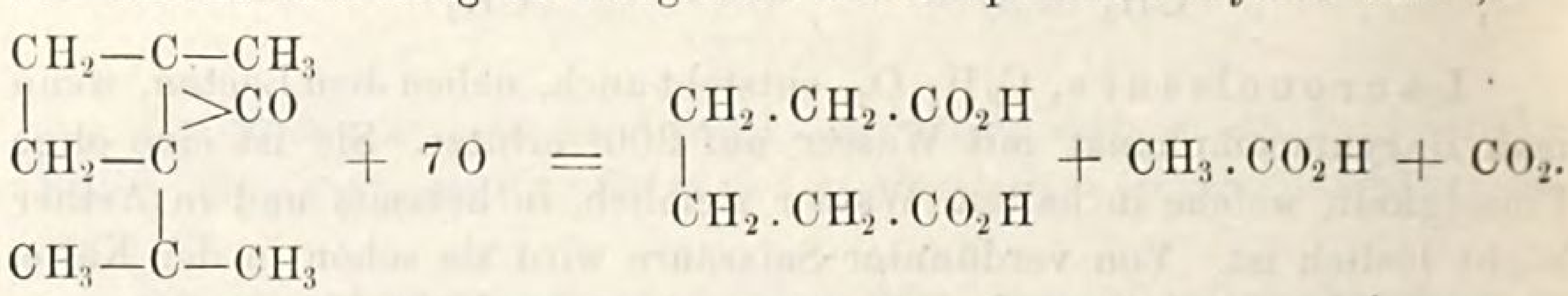
Campholacton, $C_9H_{14}O_2$, krystallisirt in farblosen Nädelchen, welche eigenthümlich an Campher erinnernd riechen. Es schmilzt bei 50° und siedet bei 230° bis 235°; erwärmt man seine wässerige Lösung, so trübt sie sich unter Abscheidung von Oeltröpfchen und wird bei höherer Temperatur wieder klar. Kühlt man nun, so tritt wieder Trübung ein, die dann bei gewöhnlicher Temperatur wieder verschwindet. Alkalien lösen es unter Bildung der entsprechenden Oxysäure, welche von Säuren

bei 0° als Oel gefällt wird, das zu kleinen Nädelchen erstarrt, die leicht wieder in das Lacton übergehen (Fittig und Woringer).

(721) Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, ist ein Oxydationsproduct der Camphersäure und findet sich reichlich in den Mutterlaugen von deren Darstellung. Sie ist leicht in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in blendend weissen, mikroskopischen Nadeln oder kleinen, glasglänzenden Prismen, welche bei 136° bis 137° schmelzen und bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid, $C_9H_{12}O_5$, zerfallen, welches rhombische Krystalle bildet und sich mit Wasser wieder leicht zu der Säure vereinigt, die dreibasisch ist und beim Schmelzen mit Kali Isobuttersäure liefert[1]). Hiernach muss sie als Isopropylcarballylsäure aufgefasst werden, deren Bildung aus Camphersäure leicht verständlich ist, und deren Constitution durch eine der folgenden Formeln dargestellt wird:



Camphophoron, $C_9H_{14}O$. Durch Destillation von Calciumcamphorat erhielten Gerhardt und Liès-Bodart das Phoron[2]), welches auch beim Erhitzen von Campher mit Schwefelsäure auf 100° entsteht[3]). Es ist eine gewürzhaft riechende Flüssigkeit, welche gegen 210° siedet und von Chromsäurelösung zu Essigsäure und Adipinsäure oxydirt wird[4]):



Identisch damit scheint das Isophoron zu sein, welches neben anderen Producten bei der Destillation von Rohrzucker[5]) oder Traubenzucker[6]) mit Kalk entsteht und das sich auch durch eine Spaltpilzgährung des Glycerins bildet, sowie, wenn man letzteres bei schwacher Rothgluth über ein Gemisch von Kalk und Zinkstaub destillirt[7]). Auch das Phoron, das sich beim Erhitzen von Aceton mit Kalk[8]) oder Natrium[9]) bildet, scheint Camphophoron zu sein, während das, welches durch Ein-

[1]) Kachler, Ann. Chem. Pharm. **159**, 286; **162**, 262; **191**, 143; Bredt, ibid. **226**, 249. [2]) Ibid. **72**, 293. [3]) Chautard, Jahresb. Chem. 1857, 483; Schwanert, Ann. Chem. Pharm. **123**, 298. [4]) Kachler, ibid. **164**, 79. [5]) Fremy, ibid. **15**, 278; Benedikt, ibid. **162**, 303. [6]) Liès-Bodart, ibid. **100**, 353. [7]) Schulze, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 64. [8]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **110**, 32; **112**, 309. [9]) Städeler, ibid. **111**, 279.

wirkung von Salzsäure auf Aceton entsteht (Bd. III, §. 380), bestimmt davon verschieden ist (Kachler).

Sulfocamphylsäure, $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$. Diese eigenthümliche Verbindung erhielt Walter durch Erhitzen von Camphersäure mit Schwefelsäure, wobei, wie schon erwähnt, zunächst Camphersäureanhydrid entsteht [1]). Er nannte sie Sulfocamphersäure, welche sich nach folgender Gleichung bildet:

$$C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + CO + H_2O.$$

Dumas fasste den Vorgang so auf, als sei der Schwefelsäurerest an die Stelle eines Atoms Kohlenstoff getreten, welches sich mit einem Atom Sauerstoff der Schwefelsäure verbunden habe (s. Bd. III, S. 14).

Nach Kachler gewinnt man sie am besten, indem man Camphersäureanhydrid in Schwefelsäure löst, auf 65° erhitzt, bis sich kein Kohlenoxid mehr entwickelt, und mit Wasser verdünnt. Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, um Camphersäure und Mesocamphersäure zu entfernen, worauf man die überschüssige Schwefelsäure mit Bleioxid entfernt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und im Vacuum verdunstet [2]).

Sulfocamphylsäure krystallisirt in sechsseitigen triklinen Prismen [3]), welche leicht in Wasser löslich sind. Sie ist eine kräftige zweibasische Säure, deren Constitution noch ganz unbekannt ist. Schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht die Verbindung $C_9H_{12}O_2$, welche sich aus Weingeist in monoklinen, bei 148° schmelzenden Krystallen abscheidet, die in Alkalien löslich sind und durch Säuren wieder abgeschieden werden.

Damsky, welcher diesen Körper weiter untersuchen wollte, gelang es nicht, ihn wieder zu gewinnen, sondern er erhielt statt seiner eine isomere Verbindung, welche schon bei 99° schmilzt und eine ausgesprochene Säure ist, welche krystallisirte Salze bildet und bei der Destillation mit Natronkalk in Kohlendioxid und den Kohlenwasserstoff, C_8H_{12}, zerfällt. Derselbe ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 133° bis 135° siedet, an der Luft Sauerstoff aufnimmt und dickflüssig wird [4]).

Limonengruppe.

(722) Limonen, $C_{10}H_{16}$, nennt Wallach ein Terpen, welches zuerst in den Fruchtschalen der Agrumi (Citronen, Orangen u. s. w.) aufgefunden wurde, und aus denen man die folgenden ätherischen Oele im Grossen gewinnt, welche zuerst im 16. Jahrhundert, wenn nicht schon früher, von den Arabern dargestellt wurden.

[1]) Ann. chim. phys. [3] 9, 177. [2]) Ann. Chem. Pharm. 169, 178.
[3]) Jahresb. Chem. 1877, 642. [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2959.

Citronenöl wird nicht aus der wahren Citrone (*Citrus medica*), sondern aus der Limone (*Citrus Limonum*) gewonnen. In Messina und Palermo drückt man die frischen Schalen an einen Schwamm und presst dann in ein irdenes Gefäss aus. In Nizza und Mentone werden die Früchte durch messingene Nadeln angestochen, welche in einer Schüssel „*Ecuelle à piquer*" aufrecht stehen, und das Oel (*Essence de citron à zeste*) sammelt sich in einer Röhre, in welche der Boden der Schüssel ausläuft, an. Statt der mühseligen Handarbeit wendet man auch den von Monfalcone erfundenen „Strizzatore termopneumatico" an, welcher von einer kleinen Dampfmaschine getrieben wird, und in dem in einer doppelwandigen Trommel aus Eisenblech die Früchte durch rasche Umdrehung an die Stifte getrieben werden, mit denen die Wände besetzt sind.

Durch Destillation mit Wasser gewinnt man aus den so behandelten oder auch nicht gestochenen Schalen ein minder feines Oel (*Essence de Citron destillé*).

Orangenschalenöl wird in derselben Weise in Sicilien und Südfrankreich aus den Schalen der nicht reifen Früchte von *Citrus Bigaradia* dargestellt, welche das feinste Oel (*Essence de Bigarade*) liefern, während das von *Citrus Aurantium* (*Essence de Portugal*) weniger geschätzt ist.

Bergamottöl, welches als Parfüm besonders geschätzt ist, erhält man aus den nicht ganz reifen Früchten von *Citrus Bergamia*, welcher Baum bei Reggio in Calabrien angebaut wird. Dasselbe wird zuerst im Jahre 1688 in dem Inventar einer Apotheke in Giessen erwähnt [1]).

Nach Tilden enthält das Citronenöl, neben anderen Körpern, wesentlich Linkspinen und Citren. Letzteres ist, wie Wallach fand, identisch mit Hesperiden, dem Hauptbestandtheil des Orangeschalenöls; dasselbe Terpen, dass er Limonen nennt, findet sich auch im Bergamottöl, Neroliöl, Muscatöl, Hollunderblüthenöl, Fichtennadelöl und im Erigeronöl (*Erigeron canadense*). Identisch damit ist ferner das Carven, welches im Kümmelöl und Dillöl, neben Carvol (§. 723), vorkommt. Trennt man dieselben durch fractionirte Destillation und entfernt dann das dem Terpen noch anhängende Carvol vermittelst Phenylhydrazin, so behält es doch den eigenthümlichen Geruch der Samen bei, welcher aber beim Schütteln mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure in den charakteristischen Citronengeruch des Limonens umschlägt.

[1]) Weiteres über diese Oele findet sich in Flückiger's Pharmakognosie und in Pharmacographia by Flückiger und Hanbury. In einem kleinen Werk „Le Parfumeur François" par Le Sieur Barbe, parfumeur, 1693, ist angegeben, dass das Bergamottöl aus den Früchten eines Citronenbaums, welcher auf den Stamm einer Bergamottbirne gepfropft wurde, gewonnen werde. Der Name der letzteren stammt aus dem Türkischen beg-ârmûdi, Fürstenbirne. Ferner beschreibt Volkamer in seinen „Hesperides Norimbergenses", 1713, Limon Bergamotta als „gloria limonum et fructus inter omnes nobilissimus" und erwähnt, dass man in Italien eine der feinsten Essenzen daraus darstelle.

Limonen hat bei 20° das specif. Gewicht 0·846, siedet bei 175° bis 177°, ist rechtsdrehend und geht beim Erhitzen auf 250° bis 270° unter theilweiser Polymerisation in Dipenten über, welches auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht (§. 724).

Limonentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, stellt man auf folgende Weise dar:

In einen durch Eis oder Wasser abgekühlten Kolben bringt man einen Raumtheil des Terpens und verdünnt es mit vier Raumtheilen Aether und vier Raumtheilen Weingeist, worauf man unter Vermeidung zu starker Erwärmung 0·7 Raumtheil Brom eintropft. Man lässt dann in einer Schale verdunsten, wobei sich, wenn der Kohlenwasserstoff rein war, sehr bald Krystalle ausscheiden. Der Zusatz von Weingeist hat den Zweck, die öligen Nebenproducte, welche stets entstehen, in Lösung zu halten, während das Tetrabromid darin fast unlöslich ist. Es entsteht auch leicht auf Zusatz von Brom zu einer Lösung von Limonen in der zehnfachen Menge Eisessig und bildet rhombisch-hemiëdrische, glattflächige, weiche und biegsame Krystalle, welche bei 104° bis 105° schmelzen [1]) und in Aether leichter löslich sind als Dipentenbromid; die Lösung ist ebenfalls rechtsdrehend.

Limonennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$, bildet sich, wenn man Nitrosylchlorid in ein auf —10° abgekühltes Gemisch von einem Theil Orangeschalenöl und fünf Theilen Weingeist [2]) leitet, als krystallinischer Niederschlag, welcher bei 103° schmilzt und in Carvoxim übergeht [3]).

(723) Carvol, $C_{10}H_{14}O$, findet sich, wie schon erwähnt, im Kümmelöl (*Carum Carvi*), neben Limonen, von dem es sich durch fractionirte Destillation trennen lässt [4]). Um es ganz rein zu erhalten, setzt man zu dem über 190° siedenden Antheil des Kümmelöls einen gleichen Raumtheil von weingeistigem Ammoniumsulfid, worauf sich nach einiger Zeit lange Nadeln der Verbindung $(C_{10}H_{14}O)_2SH_2$ ausscheiden, welche von alkoholischer Kalilauge unter Abscheidung von Carvol zersetzt werden [5]). Dasselbe kommt auch im Fenchelöl (*Anethum Foeniculum* [6]) und im Dillöl (*Anethum graveolens*) vor und ist eine wie Kümmel riechende, bei 224° bis 225° siedende Flüssigeit, welche rechtsdrehend ist, während im Krauseminzöl ein linksdrehendes Carvol enthalten ist [7]). Beide gehen leicht in das isomere Carvacrol über (§. 634).

1) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **227**, 277.

2) In der deutschen Literatur über diesen Gegenstand wird angegeben, Tilden und Shenstone hätten Holzgeist benutzt, während sie methylirten Weingeist (Bd. III, §. 164) anwandten.

3) Journ. chem. Soc. **31**, 558. 4) Völkel, Ann. Chem. Pharm. **85**, 246. 5) Varrentrapp, Handwörterb. **4**, 686. 6) Nietzki, Neues Handwörterb. **2**, 986. 7) Beyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1387; s. auch Flückiger, ibid. **17**, Ref. 358.

Carvoxim, $C_{10}H_{14}(N.OH)$, wurde zuerst von Tilden und Shenstone durch Erhitzen von Limonennitrosochlorid erhalten und Nitrosohesperidin genannt. Leichter bildet es sich, wenn man das Chlorid mit Alkohol erhitzt, und es entsteht auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Carvol. Es krystallisirt aus Weingeist in grossen, durchsichtigen Tafeln, welche bei 71° schmelzen und beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und Methyljodid den Methyläther, $C_{10}H_{14}(NOCH_3)$, liefern, welcher eine wasserhelle, wie gelbe Rüben riechende Flüssigkeit ist.

Den Benzoylester, $C_{10}H_{14}(NO.CO.C_6H_5)$, erhält man durch Einwirkung von Benzoylchlorid; er krystallisirt aus heissem Ligroïn in glänzenden bei 95° schmelzenden Nadeln.

Carvolphenylhydrazin, $C_{10}H_{14}(N_2H.C_6H_5)$, krystallisirt aus Weingeist in feinen, bei 106° schmelzenden Nadeln [1]).

Hydrochlorcarvol, $C_{10}H_{15}ClO$, entsteht, wie schon Varrentrapp beobachtete, beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Carvol als ölige Flüssigkeit, welche von Hydroxylamin in Hydrochlorcarvoxim, $C_{10}H_{15}Cl(NOH)$, verwandelt wird, das auch durch Vereinigung von Carvoxim mit Salzsäure entsteht und in Tafeln krystallisirt, die bei 132° schmelzen. Dasselbe ist isomer mit Limonennitrosochlorid, von welchem es sich aber dadurch unterscheidet, dass es sich in kalter Natronlauge löst, während letzteres darin unlöslich ist und von Benzoylchlorid *nicht* angegriffen wird, welches leicht mit Hydrochlorcarvol reagirt und es in den Benzoësäureester, $C_{10}H_{15}Cl(NO.CO.C_6H_5)$, verwandelt, welcher aus Ligroïn in langen, glänzenden, bei 114° bis 115° schmelzenden Nadeln krystallisirt [2]).

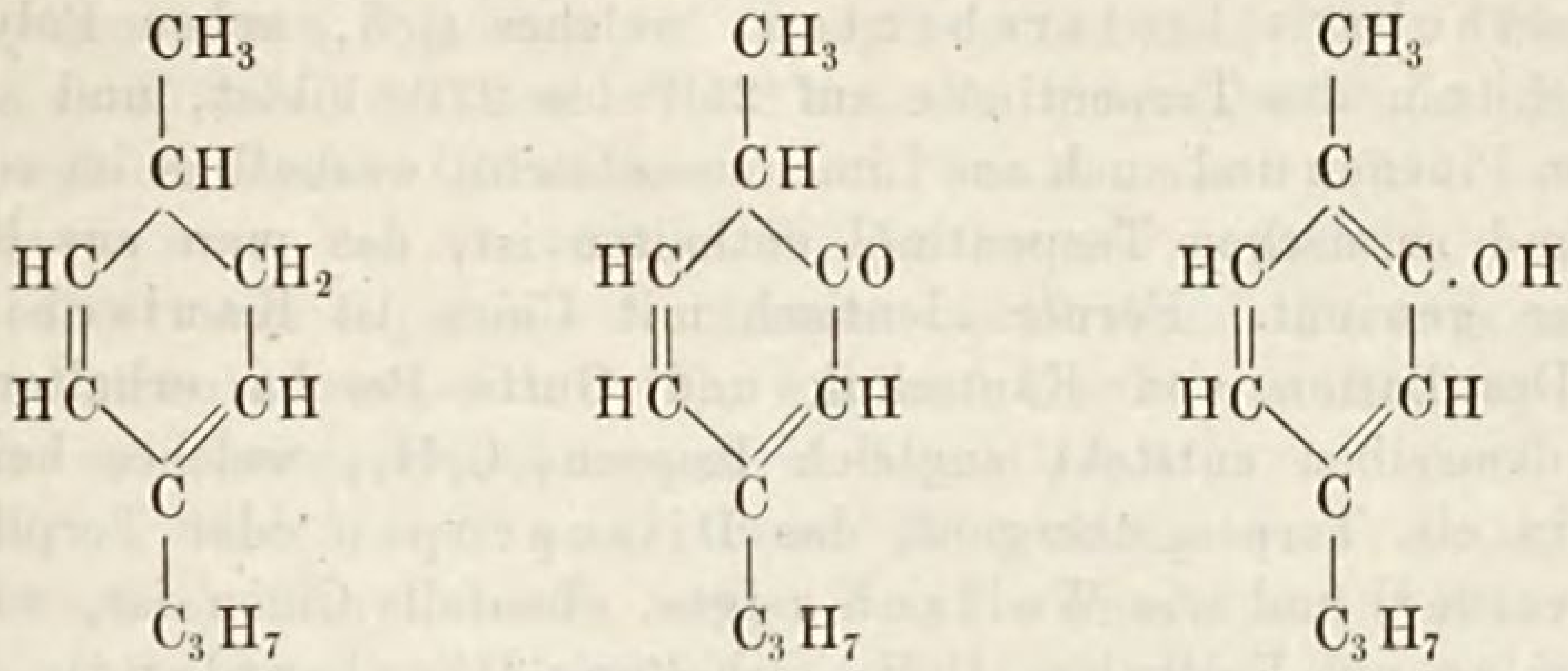
Carveol oder Carvylalkohol, $C_{10}H_{15}.OH$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Carvol und ist eine etwas zähe Flüssigkeit, welche ganz verschieden von Carvol riecht, bei 218° bis 220° siedet und von Säurechloriden in ebenfalls flüssige Ester verwandelt wird [3]).

Carvylamin, $C_{10}H_{15}.NH_2$, wird erhalten, wenn man Natriumamalgam zu einer mit Eisessig versetzten, alkoholischen Lösung von Carvoxim setzt. Es ist eine aromatisch und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche begierig Kohlendioxid aus der Luft anzieht und ein krystallisirtes Hydrochlorat bildet, das von Natriumnitrit in Carveol verwandelt wird (Goldschmidt und Kisser).

Die Constitution der Verbindungen dieser Gruppe ist leicht verständlich. Carvol ist ein Keton, welches in naher Beziehung zu Carvacrol oder Orthocymophenol steht. Es leitet sich vom Limonen, welches ein Dihydrocymol ist, dadurch ab, dass es ein Sauerstoffatom an der

[1]) Goldschmidt und Zürrer, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1729, 2220.
[2]) Goldschmidt und Kisser, ibid. 20, 486. [3]) Leuckart, ibid. 20, 114.

Stelle von zwei Wasserstoffatomen enthält. Beide sind optisch activ, folglich muss ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden sein. Wir gelangen so zu folgenden Formeln:

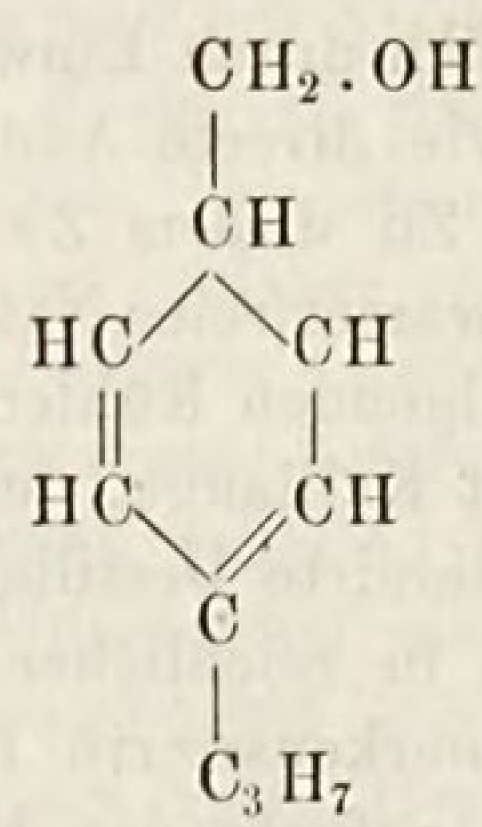


Limonen Carvol Carvacrol

Carvacrol verhält sich demnach zu Carvol wie Phloroglucin zu Triketohexhydrobenzol, welches letztere aber im freien Zustande nicht bekannt ist.

Dass Limonen zwei Doppelverbindungen enthält, ergiebt sich auch aus seinem specifischen Brechungsvermögen [1]).

Anthemol oder Anthemylalkohol, $C_{10}H_{15}.OH$, findet sich als Angelicasäure- und Tiglinsäureester im Römisch-Kamillenöl und ist eine dicke, campherartig riechende Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung bei 213·5° bis 214·5° siedet und beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Paratoluylsäure und Terephtalsäure oxydirt wird [2]). Es ist vielleicht ein Derivat des Limonens und hat dann wohl die folgende Constitution:



Dipentengruppe.

(724) Dipenten, $C_{10}H_{16}$. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das unten erwähnte Cineol, $C_{10}H_{18}O$, erhielten Wallach und Brass ein Dijodid, $C_{10}H_{18}J_2$, welches beim Erhitzen mit Anilin ein Terpen lieferte,

[1]) Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 145. [2]) Köbig, Ann. Chem. Pharm. 195, 92.

das sie Cynen nannten[1]), welchen Namen Wallach später in Cinen umwandelte. Dasselbe ist identisch mit Cajeputen, welches durch Erhitzen von Cajeputöl mit Phosphorpentoxid erhalten wurde[2]), sowie mit Berthelot's Isoterebenten, welches sich, neben Polymeren, beim Erhitzen des Terpentinöls auf 250° bis 270° bildet, und so auch aus allen Pinenen und auch aus Limonen entsteht, weshalb es im schwedischen und russischen Terpentinöl enthalten ist, das man aus Kiefernholztheer gewinnt. Ferner identisch mit Cinen ist Kautschin, das durch Destillation von Kautschuk und Gutta-Percha erhalten wird. Neben demselben entsteht zugleich Isopren, C_5H_8, welches beim Erhitzen in ein Terpen übergeht, das Diisopropen oder Terpilen genannt wurde[3]) und wie Wallach zeigte, ebenfalls Cinen ist, wie wohl auch das so aus Valerylen, C_5H_8, erhaltene Divalerylen[4]). Wegen dieser Bildungsweise gab Wallach dem Cinen den Namen Dipenten[5]). Dasselbe bildet jedenfalls auch den Hauptheil des Terpens, das Bauer und Verson durch Erhitzen von Rutylendibromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, mit alkoholischem Kali erhielten[6]) und das, welches Radziszewski und Schramm darstellten, indem sie dem bei 37° bis 39° siedenden Antheil des käuflichen Amylens in das Chlorhydrat, $C_5H_{10}Cl(OH)$, überführten, dieses mit Ammoniak erhitzten und das so gebildete Oxyamylamin mit Phosphorpentoxid behandelten[7]):

$$2\,C_5H_{10}(NH_2)OH = C_{10}H_{16} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Dipenten entsteht auch durch Wasserabspaltung aus Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Terpineol, $C_{10}H_{17}(OH)$ und Cineol, $C_{10}H_{18}O$, die weiter unten beschrieben sind. Am besten stellt man es aus seinem Dihydrochlorid, $C_{10}H_{15}Cl_2$, dar, das sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf obige Verbindungen, sowie directe Addition desselben zu Limonen oder feuchtem Pinen bildet. Zu diesem Zwecke kocht man einen Theil des Chlorids und einen Theil wasserfreies Natriumacetat mit zwei Theilen Eisessig $^1/_2$ Stunde am aufsteigenden Kühler, destillirt das Product mit Wasserdampf ab, kocht es mit Kalilauge, destillirt wieder, trocknet und reinigt schliesslich durch fractionirte Destillation[8]).

Wallach fand es auch in reichlicher Menge im ätherischen Oel des Campherbaumes, was bemerkenswerth ist, da man es bis jetzt in keinem anderen Naturproduct aufgefunden hat. Nach Brühl scheint es auch im Cascarillaöl vorzukommen.

Dipenten ist, wie auch seine Derivate, optisch inactiv; es siedet bei 180° bis 182°, riecht sehr angenehm citronenartig und hat bei 16° das

[1]) Ann. Chem. Pharm. **225**, 229. [2]) Schmidt, Jahresber. Chem. 1860, 481. [3]) Tilden, Journ. chem. Soc. **45**, 410; Bouchardat, Compt. rend. **80**, 1446; **87**, 657; **89**, 361 und 1117. [4]) Bouchardat, Bull. Soc. chim. **33**, 24. [5]) Die Kohlenwasserstoffe, C_5H_8, werden aber Pentine genannt, während der Name Penten synonym mit Pentylen oder Amylen ist. [6]) Ann. Chem. Pharm. **151**, 52. [7]) Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 838. [8]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 1.

specif. Gewicht 0·8538. Schüttelt man es mit concentrirter Schwefelsäure, so verharzt es sich zum Theil unter Entwickelung von Schwefeldioxid, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich Cymol aus, welches sich auch beim Erwärmen von Dipenten mit Phosphorpentasulfid bildet (Wallach und Brass). Dieses Verhalten erklärt frühere widersprechende Angaben. Völkel erhielt durch Behandlung von Wurmsamenöl oder unreinem Cineol das Cynen, das er mittelst Schwefelsäure reinigte [1]), und nach Gräbe erhält man denselben Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf das Oel [2]), während Faust und Homeyer angaben, der so erhaltene Kohlenwasserstoff sei Cymol [3]).

Letzteres bildet sich auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Terpentinöl, wobei dasselbe zuerst in Dipenten übergeht, das auch entsteht, wenn man Terpentinöl mit alkoholischer Schwefelsäure kocht und beim längeren Erhitzen damit zum Theil in Terpinen und andere Producte übergeht.

Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, wurde zuerst von Wallach und Brass aus Cineol erhalten; man stellt es aus Dipenten ähnlich wie Limonentetrabromid dar; wie dieses bildet es rhombische Krystalle, die aber in Aether weniger löslich und nie hemiëdrisch ausgebildet sind, sondern stets das Makrodoma zeigen. Ausserdem schmelzen sie erst bei 125° bis 126°, sind sehr spröde und in der Verticalzone schilfartig gestreift. Mit Hülfe dieser charakteristischen Verbindung lässt sich Dipenten in Gemischen leicht nachweisen.

(725) Dipentenylenglycol, $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$. Geoffroy beobachtete 1727 im alten Terpentinöl Krystalle, welche Buchner für das bernsteinsaure Salz einer flüchtigen Base hielt. Die Untersuchung von Dumas und Peligot ergab, dass dieser Terpentinölcampher ein Hydrat, $C_{10}H_{16} + 3H_2O$, ist, welches auch im Basilicumöl (*Ocymum Basilicum*) und Cardamomöl (*Elletaria Cardamomum*) vorkommt [4]).

Wiggers fand, dass man diesen interessanten Körper aus Terpentinöl in beliebig grossen Mengen erhalten kann. „In der Gegend von Bremen wird nämlich von Thierärzten ein Gemisch von Terpentinöl, Alkohol, Salpetersäure und einer höchst geringen Menge von Sassafrasöl angewendet. In diesem Gemisch hatte Herr Martfeld, Provisor der Apotheke zu Otterberg bei Bremen, die Bildung von Krystallen bemerkt, wovon er mir im September 1839 eine kleine Partie zur Untersuchung mittheilte.“ Dieselben ergaben sich als der sogenannte Terpentincampher, der, wie Wiggers zeigte, sich unzenweise bildet, wenn man Terpentinöl mit Salpetersäure und Weingeist vermischt stehen lässt [5]), und zu dessen Darstellung er später eine genaue Vorschrift gab [6]). Er fand, dass beim

[1]) Ann. Chem. Pharm. 89, 358. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 680. [3]) Ibid. 7, 1429. [4]) Ann. Chem. Pharm. 14, 75. [5]) Ibid. 33, 358. [6]) Ibid. 57, 247.

Schmelzen ein Molecül Wasser entweicht, welches nach List als Krystallwasser anzusehen ist, da es auch beim Stehen über Schwefelsäure abgegeben wird. Da die zwei anderen Molecüle in festerer Bindung enthalten sind, erschien ihm der Name Terpentinölhydrat nicht mehr zulässig, und da der Name Terpentincampher wenig passend ist, nahm er den schon von Berzelius vorgeschlagenen Namen Terpin an und nannte die wasserhaltige Verbindung Terpinhydrat [1]).

Deville fand, dass diese Verbindung auch aus Citronenöl und Bergamottöl erhalten wird [2]).

Um Dipentenylenglycol, welches die geeignetste Bezeichnung für diese Verbindung ist, darzustellen, bringt man acht Theile Terpentinöl mit zwei Theilen Alkohol und zwei Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·25 bis 1·30 in flachen Schalen zusammen [3]). Wenn nach einigen Tagen sich reichlich Krystalle ausgeschieden haben, giesst man die Mutterlauge ab und neutralisirt sie mit einem Alkali, wobei sich eine weitere Menge des Glycols ausscheidet [4]). Die Darstellung gelingt nur in der kühlen Jahreszeit, da bei hoher Sommertemperatur statt Krystallbildung meist Verharzung eintritt [5]). Nach Tilden nimmt man einen Raumtheil Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·4, einen von starkem Weingeist und zwei und einen halben von rectificirtem Terpentinöl, giesst das Gemisch nach zwei Tagen, wenn es den Geruch des letzteren verloren hat, in flache Schalen und setzt von Zeit zu Zeit etwas Weingeist zu, wobei man in etwa vierzehn Tagen ein Drittel des Terpentinöls als Glycol erhält, von dem sich beim längeren Stehen des Gemisches noch mehr ausscheidet [6]). Zu seiner Darstellung kann man amerikanisches oder französisches Terpentinöl anwenden, während die Terpene der Citrusarten es nicht liefern (Tilden).

Dipentenylenglycol krystallisirt in grossen, durchsichtigen, monoklinen Prismen [7]), welche sich in 200 Theilen kaltem und 22 Theilen kochendem Wasser lösen [8]) und in Weingeist leichter löslich sind. Erhitzt man es in einem Capillarröhrchen, so fängt es etwas oberhalb 100⁰ an zusammenzusintern und schmilzt dann bei 116⁰ bis 117⁰, unter Aufschäumen und Hinaufsublimiren in den kälteren Theil des Röhrchens, zu einer klaren Flüssigkeit (Wallach). Unterwirft man es der Destillation, so entweicht erst das Krystallwasser, und dann siedet die wasserfreie Verbindung bei 258⁰ und erstarrt beim Erkalten zu einer harten, bei 102⁰ schmelzenden Masse, welche sehr hygroskopisch ist und sich wieder leicht mit Wasser, aber nicht mit Brom verbindet.

1) Ann. Chem. Pharm. 67, 362. 2) Ibid. 71, 348. 3) Hempel, ibid. 180, 71. 4) Wallach, ibid. 227, 284. 5) Ibid. 230, 248. 6) Journ. chem. Soc. 33, 247; im Jahresber. Chem. 1878, 638 ist angegeben, dass Tilden Methylalkohol benutzt habe, während er methylirten Weingeist (Bd. III, §. 164) anwandte. 7) Rammelsberg, Pogg. Ann. 63, 570. 8) Blanchet und Sell, Ann. Chem. Pharm. 6, 268.

(726) Dipentenylenoxid oder Cineol, $C_{10}H_{18}O$, bildet den Hauptbestandtheil des Wurmsamenöls[1]). Kühlt man dasselbe durch eine Kältemischung ab und leitet Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich die Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$ in zerfliesslichen Krystallen aus, welche von Wasser zersetzt werden. Indem man dieses Verfahren wiederholt, erhält man die reine Verbindung, die man mit Wasser destillirt und, um hartnäckig anhaftende Salzsäure zu entfernen, mit alkoholischem Kali erhitzt, worauf man wieder mit Dampf destillirt und so reines Cineol erhält[2]).

Dasselbe ist identisch mit Cajeputol, welches den Hauptbestandtheil des Cajeputöls bildet[3]), sowie mit Eucalyptol[4]), und kommt auch zusammen mit gewöhnlichem Campher, $C_{10}H_{16}O$, und Borneocampher, $C_{10}H_{18}O$, im Rosmarinöl[5]) und im Spiköl[6]) vor, was bemerkenswerth ist, da man diese drei Verbindungen vorher nicht zusammen in der Natur vorgefunden hatte.

Cineol ist eine angenehm, an Campher erinnernd riechende Flüssigkeit, welche inactiv ist, bei 176° bis 177° siedet, bei 16° das specifische Gewicht 0·923 hat und beim starken Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die bei —1° schmelzen. Schüttelt man es mit einer concentrirten Jod-Kaliumjodidlösung, so bildet sich eine breiige Masse, welche grünlich glänzende Blättchen enthält, die, auf einer porösen Platte getrocknet, bald zerfliessen[7]). Mittelst dieser Reaction konnte Weber das Cineol im Rosmarinöl nachweisen.

Cineol verbindet sich auch mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff; durch andauernde Einwirkung des letzteren geht es in Dipentenylenjodid über. Mit Brom vereinigt es sich zu Cineoldibromid, $C_{10}H_{18}Br_2O$, welches in rothen Nadeln oder Prismen krystallisirt und leicht in Wasser, Brom und Dipenten zerfallen, wobei die Hälfte des letzteren sich mit

[1]) Der Wurmsamen besteht aus den nicht geöffneten Blüthenköpfchen von Artemisia maritima, welche Staude im südöstlichen Russland und Centralasien einheimisch ist. Sein Name, Semen Cynae, kommt vom Italienischen semenzina, die Verkleinerung von semenza, Samen, weshalb man richtiger Semen Cinae schreibt (Flückiger), wie es auch die deutsche Pharmakopöe thut.

[2]) Wallach und Brass, Ann. Chem. Pharm. **225**, 291.

[3]) Wallach, ibid. **225**, 316. Das Cajeputöl wird auf der holländisch-ostindischen Insel Buro durch Destillation der Blätter von Kayu-puti, des Weissholzbaumes (Melaleuca Leucadendron) mit Wasser gewonnen und von Rumphius zuerst erwähnt. In Deutschland wurde es im Anfang des 18. Jahrhunderts bekannt und in den Arzneischatz eingeführt, während es in Frankreich und England erst in diesem Jahrhundert in Aufnahme kam (Flückiger und Hanbury).

[4]) Jahns, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 294. Eucalyptol ist der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von Eucalyptus globulus und wahrscheinlich auch von E. oleosa. Diese Oele kommen von Australien und dienen, wie es scheint, hauptsächlich zur Verfälschung anderer ätherischer Oele; auch in der Medicin haben sie beschränkte Anwendung gefunden.

[5]) Weber, Ann. Chem. Pharm. **238**, 90. [6]) Voiry u. Bouchardat, Compt. rend. **106**, 351. [7]) Kraut u. Wahlfors, Ann. Chem. Pharm. **128**, 294.

Brom zu dem Tetrabromid verbindet. Mit Jod bildet es die Verbindung $C_{10}H_{18}J_2O$, welche aus Ligroïn in langen, dunkeln Nadeln krystallisirt, die beständiger als das Bromid sind.

Erwärmt man Cineol mit alkoholischer Schwefelsäure, so geht es in Terpinen und Terpinolen über[1]). Von Natrium wird es nicht angegriffen; auch Benzoylchlorid wirkt unter 120° nicht darauf ein, während beim stärkeren Erhitzen sich Salzsäure, Dipenten und Benzaldehyd bilden. Auch von Hydroxylamin und Phenylhydrazin wird es nicht verändert. Es ist demnach weder ein Keton noch ein Alkohol und scheint zum Dipentenylenglycol in derselben Beziehung zu stehen, wie Aethylenoxid zu seinem Glycol.

(727) Dipentenylenchlorid oder Terpendihydrochlorat, $C_{10}H_{18}Cl_2$. Thénard beobachtete, dass Citronenöl sich mit Chlorwasserstoff vereinigt. Die so erhaltene Verbindung wurde von Blanchet und Sell untersucht und als salzsaures Citronenöl beschrieben[2]), während Dumas sie Citronenölcampher nannte[3]). List erhielt dann durch Einwirkung von Salzsäure auf Terpinhydrat das Chlorwasserstoffterpin, welches nach ihm isomer mit Citronenölcampher ist[4]), während nach Deville sie identisch sind[5]). Oppenheim fand, dass dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Terpin mit den Chloriden des Phosphors behandelt[6]), und Berthelot zeigte, dass sie sich auch bildet, wenn man Terpentinöl einen Monat lang mit concentrirter Salzsäure in Berührung lässt, oder eine Lösung des Oels in Weingeist, Aether oder Essigsäure mit Chlorwasserstoff sättigt, wobei auch Pinenhydrochlorat entsteht[7]), was nach Flawitzky bei Anwendung von Weingeist nicht der Fall ist[8]).

Auch Berthelot erklärte die aus Terpentinöl und Citronenöl erhaltenen Chloride für identisch, was Tilden bestätigte, welcher fand, dass auch viele andere Terpene dasselbe Chlorid liefern[9]), indem sie, wie Wallach zeigte, zunächst in Dipenten übergehen, welches leicht in das Chlorid verwandelt wird, wenn man Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung leitet[10]) oder einfacher, indem man eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig mit einer essigsauren Lösung von Dipenten oder Limonen zusammenbringt[11]). Es krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche bei 49° bis 50° schmelzen, und wenn man sie mit verdünntem Weingeist stehen lässt, in das Glycol übergehen[12]). Wie schon erwähnt, bildet es mit Pinylchlorid ein bei niedriger Temperatur schmelzendes Gemisch (§. 704); ein solches gleicher Theile der zwei Verbin-

1) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 22. 2) Ibid. **6**, 282. 3) Ibid. **9**, 61. 4) Ibid. **67**, 362. 5) Ibid. **71**, 351. 6) Bull. Soc. chim. **4**, 85. 7) Ann. Chem. Pharm. **84**, 350. 8) Beilstein's Handbuch, 1773. 9) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1131. 10) Ann. Chem. Pharm. **227**, 294 u. s. w. 11) Wallach, ibid. **239**, 3. 12) Flawitsky, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 2358.

dungen ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst in Eiswasser (Wallach).

In Weingeist ist es leicht löslich; erwärmt man es aber damit, so scheidet es sich als Oel ab; nach früheren Angaben soll auch Citronenöl bei Einwirkung von Salzsäure manchmal statt des festen ein flüssiges Chlorid liefern. Dieses ist leicht erklärlich, da Dipentenylenchlorid beim Erhitzen mit Weingeist oder Wasser zum Theil in Terpinen übergeht, dessen flüssiges Chlorid ein vorzügliches Lösungsmittel für die feste Verbindung ist (Wallach).

Erwärmt man Dipentenylenchlorid mit einer Spur von Eisenchlorid, so färbt es sich rosenroth, dann lebhaft violett und schliesslich blau [1]).

Dipentenylenbromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, erhielt Oppenheim, aber nicht rein, durch Einwirkung von Phosphortribromid auf das Glycol, und Hell und Ritter stellten es durch Einleiten von Bromwasserstoff auf abgekühltes Wurmsamenöl dar [2]). Am besten erhält man es, indem man Eisessig mit Bromwasserstoff sättigt und eine Lösung von Limonen oder Dipenten in Eisessig zusetzt, wobei es sich sofort ausscheidet; es entsteht auch beim Schütteln des Glycols mit Bromwasserstoffsäure (Wallach), ist dem Chlorid ganz ähnlich und schmilzt bei 64°.

Dipentenylenjodid, $C_{10}H_{18}J_2$, erhielt Oppenheim im unreinen Zustande durch Einwirkung von Phosphortrijodid auf das Glycol, und Wallach und Brass stellten es, wie schon erwähnt, aus Cineol und Jodwasserstoff dar. Man erhält es auch leicht durch Zusammenschütteln des Glycols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure [3]), sowie, wenn man Limonen oder Dipenten mit Jodwasserstoff in essigsaurer Lösung zusammenbringt [4]). Es ist ein leicht zersetzbarer Körper, der aber um so beständiger, je reiner er ist. Aus Petroleumäther krystallisirt es in schönen, rhombischen, durchsichtigen Prismen, welche bei 77° schmelzen, und manchmal auch in monosymmetrischen, bei 78° bis 79° schmelzenden Tafeln. Beim längeren Aufbewahren, schneller beim Erhitzen, verwandelt es sich in eine tiefbraune Flüssigkeit, deren Bildung man längere Zeit vermeiden kann, wenn man es unter Wasser aufbewahrt und etwas Phosphor zusetzt.

(728) Terpineol oder Dipentenylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Terpinhydrat erhielt Wiggers die Verbindung $2\,C_{10}H_{16} + H_2O$, welche List näher untersuchte und Terpinol nannte [5]). Dasselbe entsteht auch, wenn man Terpinhydrat mit Salzsäure, sehr verdünnter Schwefelsäure, saurem Kaliumsulfat u. s. w. kocht, als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 168° siedet und namentlich in verdünntem Zustande angenehm nach Hyacin-

[1]) Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 37. [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2609. [3]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 249. [4]) Ibid. 239, 3 u. 13. [5]) Ibid. 67, 367.

then riecht. Es gelang Oppenheim nicht, diese Verbindung von constantem Siedepunkt zu erhalten [1]), und Tilden fand, dass bei obigen Reactionen sich ein Gemisch von einem Terpen mit der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ bildet, für welche er den Namen Terpinol beibehielt [2]). Dasselbe entsteht auch, neben Terpilen, wenn man Dipentenylenchlorid mit Wasser erhitzt [3]).

Wallach zeigte dann, dass beim Kochen des Glycols mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure sich je nach den Bedingungen Dipenten, Terpinolen, Terpinen, Cineol und das isomere Terpineol, wie er Tilden's Verbindung, im Einklang mit Borneol und Cineol, nennt, bilden. Dasselbe entsteht einfach durch Abspaltung von Wasser aus dem Glycol und geht dann zum Theil in die anderen Körper über, wie weiter unten gezeigt wird [4]).

Um es darzustellen, kocht man 25 g des Glycols mit 50 ccm wässeriger Phosphorsäure vom specifischen Gewicht. Es ist eine sehr dicke, angenehm riechende Flüssigkeit, welche inactiv ist und bei 215° bis 218° siedet. Nach Bouchardat und Voiry [5]) entsteht es auch, wenn man das Glycol mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhitzt und erstarrt bei —50° zu Krystallen [6]), mit Hülfe welcher man auch die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur zur Erstarrung bringen kann und man Krystalle erhält, welche bei 30° bis 32° schmelzen. Diese Verbindung hatte wahrscheinlich Deville schon unter den Händen, welcher sie als Nebenproduct bei Darstellung des Terpinhydrats erhielt [7]) und sie scheint auch im Ceylon-Cardamomöl (*Elettaria major*) vorzukommen [8]).

Leitet man Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung, so entsteht Dipentenylchlorid:

$$C_{10}H_{17}.OH + ClH = C_{10}H_{18}{<}{}^{OH}_{Cl}$$

$$C_{10}H_{18}{<}{}^{OH}_{Cl} + ClH = C_{10}H_{18}{<}{}^{Cl}_{Cl} + H_2O.$$

Von Jodwasserstoff wird es in das Jodid übergeführt, und lässt man es mit verdünnter Salzsäure stehen, so verbindet es sich mit Wasser zu dem Glycol. Auch mit Brom vereinigt es sich; die Verbindung konnte aber nicht rein erhalten werden; überschüssiges Brom verwandelt es in Dipententetrabromid. Von Natrium wird es beim Erhitzen unter Wasserstoffentwickelung angegriffen. Erhitzt man es mit saurem Kaliumsulfat auf 200°, so zerfällt es in Wasser und Dipenten, während beim längeren Kochen mit Phosphorsäure es zum Theil in Cineol, zum Theil in Terpinolen übergeht. Verdünnte Schwefelsäure dagegen erzeugt vorzugsweise Terpinen.

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **129**, 155. [2]) Journ. chem. Soc. **33**, 247; **35**, 287. [3]) Tilden, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1132; siehe auch Flawitzky, ibid. 857. [4]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 241; **239**, 20. [5]) Compt. rend. **104**, 996. [6]) Bouchardat u. Lafont, ibid. **102**, 1555. [7]) Ann. Chem. Pharm. **71**, 351. [8]) Weber, ibid. **238**, 98.

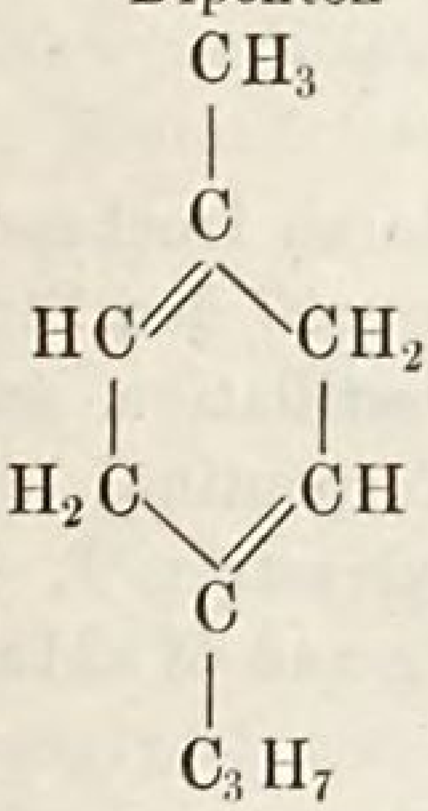
Dipentenylphenylcarbamat, $C_{10}H_{17}O.CO.NH(C_6H_5)$, entsteht durch Vereinigung von Terpineol mit Phenylcarbimid und krystallisirt aus Weingeist in langen Nadeln, welche bei 110° schmelzen.

Dipentenylacetat, $C_{10}H_{17}O.CO.CH_3$, bildet sich schwierig durch Erhitzen von Dipenten mit Eisessig; es siedet unter Zersetzung bei 220°, riecht aromatisch und wird von alkoholischem Kali zu Terpineol verseift (Bouchardat und Lafont).

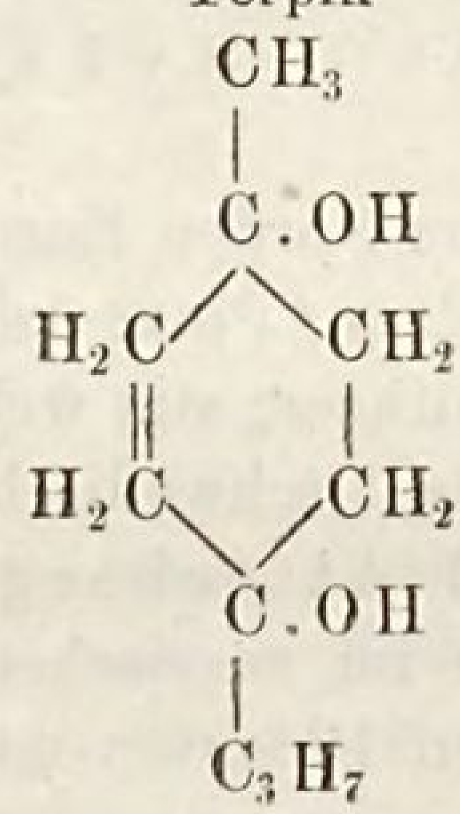
Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass Terpineol zu Dipentenylenglycol in derselben Beziehung steht, wie Allylalkohol zu Propylenglycol.

Dipenten entsteht leicht aus Limonen; wie dieses bildet es ein Tetrabromid, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass es optisch inactiv ist, wie auch das Cineol, welches nach Brühl keine Doppelbindungen enthält [1]). Hieraus und aus dem sonstigen Verhalten des Dipentens und seiner Derivate werden wir zu den folgenden Formeln geführt:

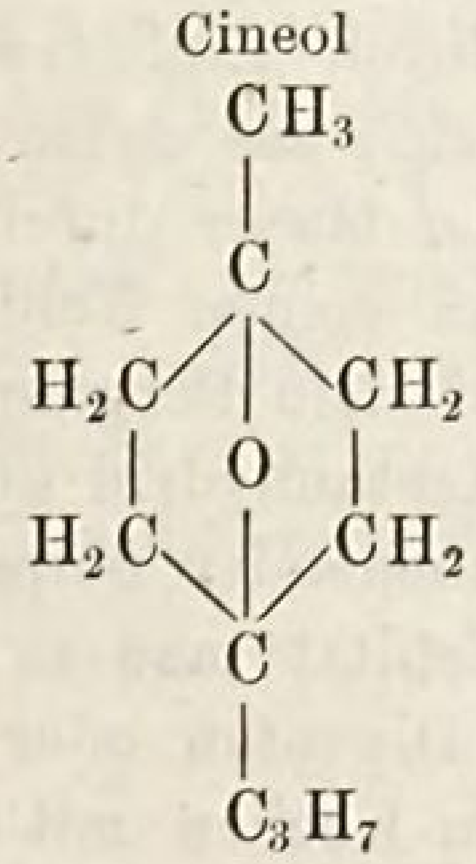
Dipenten



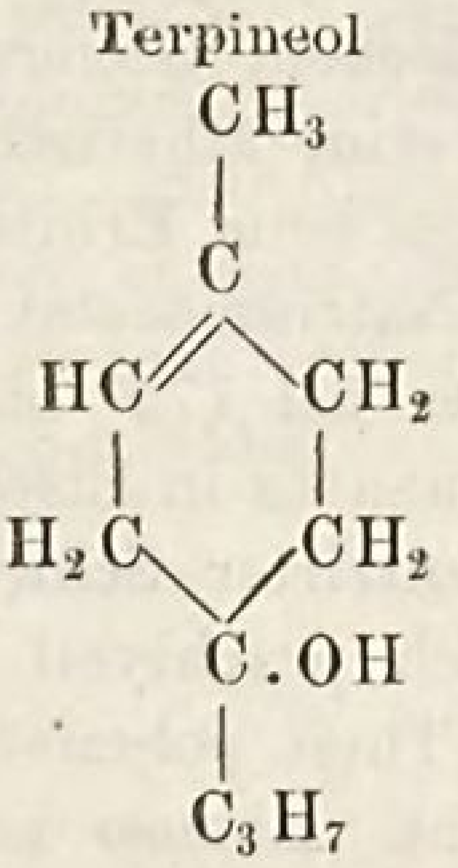
Terpin



Cineol

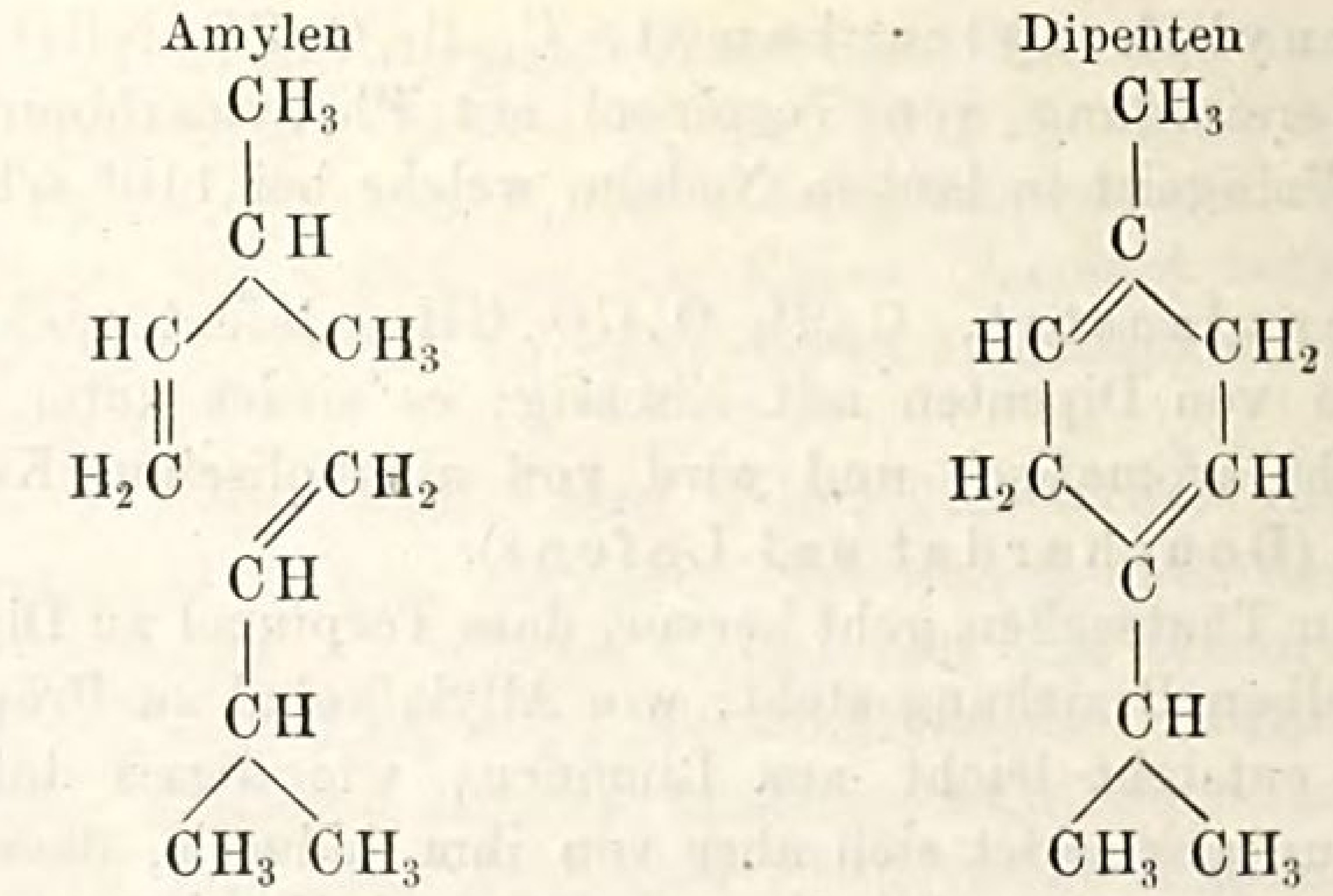


Terpineol



Auch die Bildung von Dipenten aus Amylen u. s. w. ist leicht zu verstehen:

1) Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 460.



Hiernach würde es Isopropyl enthalten, welches aber bekanntlich leicht in normales Propyl übergeht.

Sylvestrengruppe.

(729) Im Norden Europas gewinnt man durch trockene Destillation des Kiefernholzes (*Pinus sylvestris* und *P. Ledbourii*) den Stockholmtheer und Archangeltheer, aus welchem man durch Destillation, ausser anderen Producten, das schwedische und russische Terpentinöl darstellt. Im ersteren fand Atterberg Australen und Sylvestren [1]), welche nach Tilden auch im russischen Oel vorkommen [2]), und Wallach wies die Gegenwart von Dipenten nach.

Sylvestren, $C_{10}H_{16}$, siedet nach Atterberg bei 173° bis 175° und riecht frischem Kiefernholz ähnlich; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung bildet sich das unten beschriebene Chlorid, welches beim Erhitzen mit Anilin oder besser durch Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig den reinen Kohlenwasserstoff liefert, welcher bei 175° bis 178° siedet und dem Bergamottöl ähnlich riecht. Löst man es in Eisessig oder besser Acetanhydrid und fügt einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure zu, so färbt es sich prachtvoll intensiv blau. Erhitzt man es auf 250°, so wird es zum Theil polymerisirt, ohne dass Dipenten oder ein anderes Terpen entsteht. Ebenso verhält es sich beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure. Es ist rechtsdrehend und verbindet sich mit den Wasserstoffsäuren, aus welchen Verbindungen es sich wieder unverändert abscheiden lässt [3]).

Sylvestrentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, erhält man durch Zusatz von Brom zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig. Es kry-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1202. [2]) Journ. chem. Soc. **33**, 80.
[3]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **230**, 240; **239**, 24.

stallisirt in monosymmetrischen Tafeln, die bei 135° bis 136° schmelzen; seine ätherische Lösung ist ebenfalls rechtsdrehend.

Sylvestrenylenchlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$. Diese Verbindung, welche zur Darstellung des reinen Kohlenwasserstoffs dient, ist aus dem Rohsylvestren schwierig darzustellen, da es in den anderen zugleich vorhandenen Kohlenwasserstoffen sehr löslich ist, und man zu seiner Abscheidung bei Winterkälte arbeiten muss, wobei man ein Gemenge desselben mit Dipentenylenchlorid erhält, welches man durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether trennt. Es krystallisirt in langen, dünnen, harten, monosymmetrischen Tafeln, deren ätherische Lösung ebenfalls rechtsdrehend ist, schmilzt bei 72°, während sein Gemisch mit dem gleichen Theil Dipentenylenchlorid schon unter 40° sich verflüssigt.

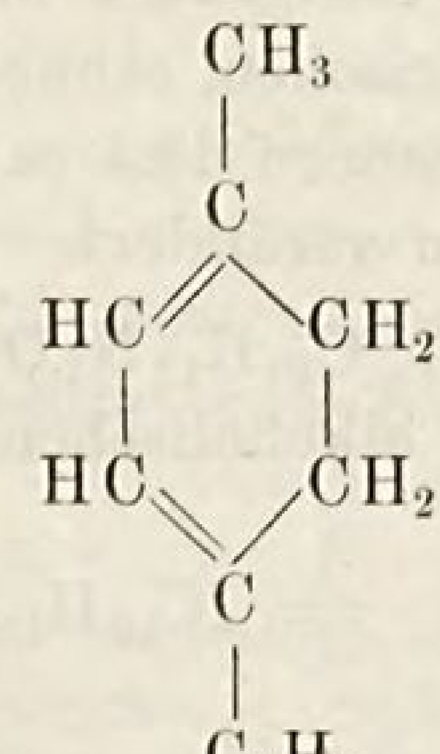
Sylvestrenylenbromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, erhält man leicht wie die analogen Dibromide; es gleicht in jeder Beziehung dem Chlorid und hat genau denselben Schmelzpunkt.

Sylvestrenylenjodid, $C_{10}H_{18}J_2$, krystallisirt aus warmem Petroleumäther in Blättchen, welche bei 66° bis 67° schmelzen und sich leicht unter Braunfärbung zersetzen.

Terpinolengruppe.

(730) Terpinolen, $C_{10}H_{16}$. Die Bildung desselben ist schon früher erwähnt worden. Am besten stellt man es durch Kochen von Dipentenylenglycol mit der vierfachen Menge von wässeriger Phosphorsäure von 20 Procent dar[1]). In reichlicher Menge entsteht es auch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Cineol, wobei sich auch viel Terpinen bildet, welches dann wahrscheinlich in Terpinolen übergeht[2]). Es siedet bei 185° bis 190° und ist optisch inactiv. Mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff vereinigt es sich zu den entsprechenden Dipentenderivaten und verhält sich demnach dem Limonen ähnlich, dem es auch darin gleicht, dass es ein eigenes Tetrabromid bildet.

Brühl giebt ihm folgende Constitution:



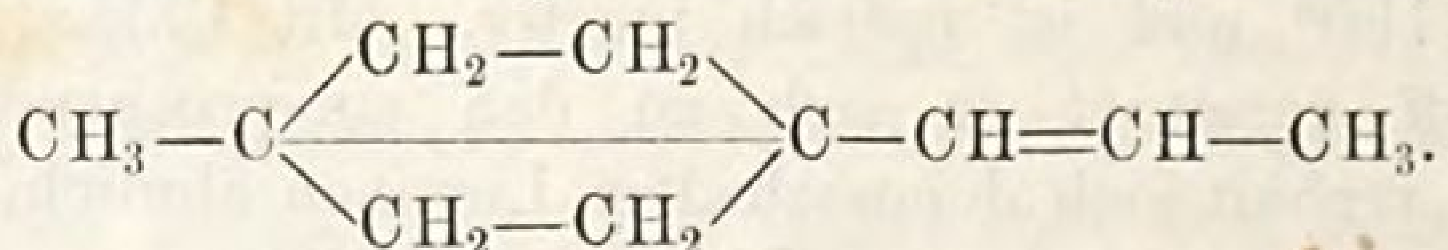
[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **230**, 262. [2]) Ibid. **239**, 23.

Terpinolentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, krystallisirt aus Aether in sehr glänzenden, monosymmetrischen Tafeln, welche bei 116° schmelzen und sich beim Aufbewahren in eine porcellanartige Masse verwandeln, welche schon unter 100° anfängt zu schmelzen, wobei sich Gas entwickelt und die Flüssigkeit eine grüne Färbung annimmt. Aus dem so veränderten Producte lassen sich durch Aether wieder Krystalle gewinnen; der grösste Theil des Tetrabromids ist aber zersetzt.

Terpinengruppe.

(731) Terpinen, $C_{10}H_{16}$. Die Bildung desselben ist schon mehrfach erwähnt worden; es entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen, Dipenten, dessen Glycol, Cineol und Phellandren. Um es darzustellen, setzt man 70 ccm concentrirter Schwefelsäure zu zwei Liter Terpentinöl in Portionen von etwa 5 ccm zu und schüttelt stark um, wobei man dafür sorgen muss, dass die Temperatur nicht höher steigt, als dass man das Gefäss noch mit der Hand bequem anfassen kann. Man schüttelt dann noch einen Tag lang öfters um, neutralisirt mit Natronlauge und destillirt das Product mit Wasserdampf. Aus dem Destillat erhält man durch Fractioniren reines, bei etwa 180° siedendes Terpinen, welches citronenähnlich riecht[1]) und auch im Ceylon-Cardamomöl (*Elettaria major*) vorkommt[2]). Es ist inactiv und bildet mit Brom und den Wasserstoffsäuren flüssige Additionsproducte. Das Hydrochlorat erstarrt bei sehr starker Kälte; neben ihm entsteht auch stets Dipentenylenchlorid, welches vielleicht einer Verunreinigung seine Entstehung verdankt. An der Luft verharzt es leicht; auch Schwefelsäure bewirkt theilweise Verharzung ohne Bildung eines isomeren Terpens.

Es hat wahrscheinlich folgende Constitution (Brühl):



Terpinennitrosit, $C_{10}H_{16}N_2O_3$, entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure auf Terpinen und krystallisirt aus Weingeist in monosymmetrischen, schneeweissen Prismen, welche bei 155° schmelzen. In starken Säuren löst es sich ohne Zersetzung, wird aber beim Kochen mit Alkalien verändert.

Terpinennitrolamin, $C_{10}H_{18}N_2O$, erhält man durch Zusatz von Ammoniak zu der heissen alkoholischen Lösung des Nitrosits:

$$C_{10}H_{15}\begin{cases} N.OH \\ O.NO \end{cases} + 2\,NH_3 = C_{10}H_{15}\begin{cases} N.OH \\ NH_2 \end{cases} + NH_4O.NO.$$

1) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 260; 239, 33. 2) Weber, ibid. 230, 98.

Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche in Weingeist und Alkalien leicht löslich sind und bei 116° bis 118° schmelzen. Aus seiner ätherischen Lösung fällt Chlorwasserstoff Krystalle von $C_{10}H_{18}N_2O.HCl$. Aehnlich wie Ammoniak wirken Amine, welche ebenfalls Verbindungen liefern, die meistens schön krystallisiren.

Terpinennitrolmethylamin, $C_{10}H_{15}(NH.CH_3)N.OH$, krystallisirt aus Weingeist in ausgezeichneten Prismen, welche bei 141° schmelzen und ebenfalls ein krystallinisches Hydrochlorat bilden.

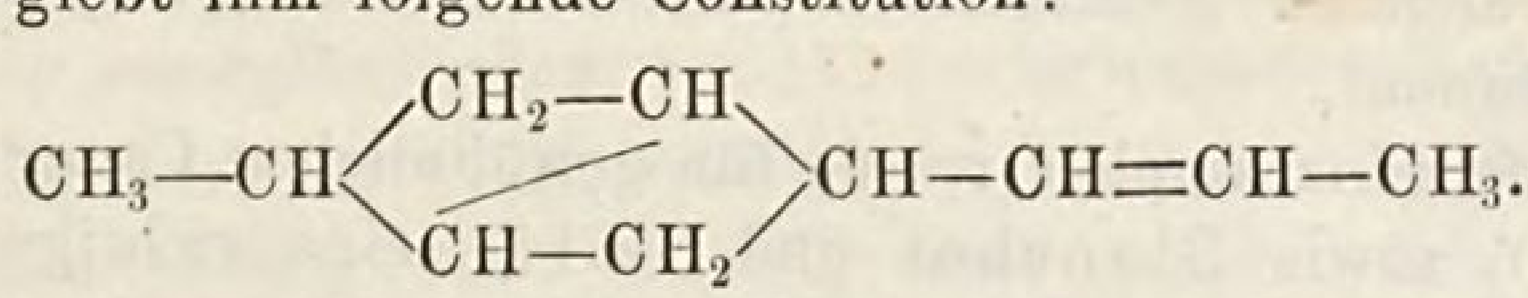
Terpinennitroldimethylamin, $C_{10}H_{15}N(CH_3)_2N.OH$, krystallisirt weniger leicht und schmilzt bei 160° bis 161°.

Wallach hat noch verschiedene ähnliche Verbindungen dargestellt[1]).

Phellandrengruppe.

(732) Phellandren, $C_{10}H_{16}$. Cahours fand, dass das Bitterfenchelöl[2]), neben Anethol, „eine dem Terpentinöl scheinbar isomere" Verbindung enthält, welche von Stickstoffoxid in einen weissen krystallinischen Körper verwandelt wird. Derselbe, welcher unten beschrieben wird, erwies sich dann als die Verbindung eines Terpens mit Stickstofftrioxid. Pesci untersuchte dann das ätherische Oel der Samen des Wasserfenchels (*Phellandrium aquaticum*) und fand darin das Phellandren[3]), das, wie Wallach zeigte, mit dem im Bitterfenchelöl enthaltenen Terpen identisch ist[4]). Dasselbe ist noch nicht rein erhalten worden; es siedet gegen 171° bis 172° und ist rechtsdrehend. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf seine Lösung in Eisessig entsteht eine schwere, ölige Bromverbindung, welche beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäure in Dipenten übergeht, während beim Erwärmen von Phellandren mit alkoholischer Schwefelsäure sich Terpinen bildet.

Brühl giebt ihm folgende Constitution:



Phellandrennitrosonitrit, $C_{10}H_{16}(NO)NO_2$. Wie Bunge zeigte, entsteht diese von Cahours entdeckte Verbindung nicht durch Einwirkung von reinem Stickoxid auf den Kohlenwasserstoff, sondern nur in Gegenwart von Luft, und wird daher einfacher erhalten, wenn man das Terpen mit einer Lösung von Kaliumnitrit und Essigsäure

1) Ann. Chem. Pharm. **241**, 315.

2) Der bittere Fenchel (Fenouil amer) ist eine Abart des gewöhnlichen Fenchels (Anethum Foeniculum), welche in Südfrankreich wild wächst, und deren Samen, die das Oel enthalten, gewürzhaft, fenchelartig, aber bitter schmecken.

3) Gaz. chim. ital. **16**, 225. 4) Ann. Chem. Pharm. **239**, 40.

schüttelt [1]). Es krystallisirt in langen, bei 94⁰ schmelzenden Nadeln (Pesci) und ist linksdrehend. Seine Lösung in Chloroform entfärbt Brom nicht, weshalb es sich als gesättigte Verbindung verhält. Seine Constitution ist ganz verschieden von der des Terpinennitrosits, indem es mit Aminen keine Nitrolbasen liefert (Wallach).

Phellandrendiamin, $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$, erhielt Pesci durch Reduction der vorhergehenden Verbindung als eine bei 209⁰ bis 214⁰ siedende Flüssigkeit.

Nitrophellandren, $C_{10}H_{15}NO_2$, bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitronitrosophellandren und ist eine gelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche durch Reduction in Amidophellandren, $C_{10}H_{15}NH_2$, übergeht, eine ölige, wie Coniin riechende Flüssigkeit, deren Salze gut krystallisiren.

Mit den Campherarten verwandte Verbindungen.

(733) Menthol oder Menthylalkohol, $C_{10}H_{19}.OH$, kommt, neben Terpenen, im Pfefferminzöl vor, welches in der Heilkunde, Conditorei und Parfümerie Verwendung findet. Die Pfefferminze (*Mentha piperita*) wird seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Südengland angebaut und das daraus gewonnene Oel gilt noch immer als das feinste. Von England verbreitete sich ihre Cultur nach anderen Theilen Europas und Nordamerika, welches beträchtliche Mengen Pfefferminzöl liefert. Gaubius beobachtete zuerst 1771, dass das Oel der bei Utrecht angebauten Pflanze Krystalle von *Camphora Europaea Menthae Piperitidis* absetzt [2]). Noch reicher daran ist das chinesische und japanesische Pfefferminzöl, das häufig eine krystallinische, von flüssigen Kohlenwasserstoffen durchtränkte Masse bildet, aber nicht von unserer Pfefferminze, sondern von anderen Menthaarten (*Mentha arvensis, var. piperascens et glabrata*) abstammt.

Der Pfefferminzcampher wurde für gewöhnlichen Campher gehalten, bis Dumas [3]), sowie Blanchet und Sell [4]) seine richtige Zusammensetzung ermittelten und Walter durch Bestimmung der Dampfdichte 5·62 die Molecularformel feststellte [5]). Als Alkohol wurde er von Oppenheim erkannt [6]).

Menthol krystallisirt in Prismen, welche stark nach Pfefferminze riechen und bei 42⁰ schmelzen [7]). Es siedet bei 212⁰, ist linksdrehend und zerfällt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Zinkchlorid in Wasser und Menthen, $C_{10}H_{18}$, eine dem Cymol ähnlich riechende, rechtsdrehende Flüssigkeit, welche bei 167⁰ siedet und mit Brom ein

[1]) Zeitschr. Chem. 1869, 579. [2]) Flückiger, Pharmakognosie, 686. [3]) Ann. Chem. Pharm. **6**, 252. [4]) Ibid. **6**, 293. [5]) Ibid. **32**, 288. [6]) Ibid. **120**, 350; **130**, 176. [7]) Beckett und Wright, Journ. chem. Soc. 1876, **1**, 1.

Additionsproduct, $C_{10}H_{18}Br_4$, bildet, das beim Erhitzen und Destillation des Productes über Natrium in Cymol übergeht (Beckett und Wright).

Menthol wird innerlich und äusserlich in der Medicin verwendet. In Form von Stiften benutzt man es bei Neuralgie. Zu demselben Zwecke dient das chinesische Pfefferminzöl, welches schon lange in China und Japan dafür benutzt wird und unter dem Namen Po-ho-yo in kleinen Fläschchen verkauft wird.

Natriummenthylat, $C_{10}H_{19}ONa$, bildet eine glasige, in Weingeist lösliche Masse.

Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, erhielt Walter durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthol, und Oppenheim, indem er es mit Salzsäure erhitzte. Es entsteht auch durch Vereinigung von Menthen mit Chlorwasserstoff und ist eine Flüssigkeit, welche angenehm, der Muskatblüthe ähnlich riecht, erfrischend schmeckt und unter Zersetzung bei 204° siedet.

Menthylbromid, $C_{10}H_{19}Br$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Menthol und ist eine Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt.

Menthyljodid, $C_{10}H_{19}J$, bildet eine schwere, schwach gelbliche Flüssigkeit, welche, wie auch das Bromid, sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfid oder Ammoniak, unter Bildung von Menthen, zersetzt.

Menthylcarbonat, $(C_{10}H_{19})_2CO_3$, entsteht, neben der folgenden Verbindung, wenn man Cyan in eine Lösung von Natriummenthylat in Toluol leitet und das Product mit Wasser behandelt. Es ist eine krystallinische Masse, welche bei 105° schmilzt.

Menthylcarbamat, $C_{10}H_{19}O.CO.NH_2$, krystallisirt aus Weingeist in dünnen Prismen, welche bei 165° schmelzen und leicht sublimiren [1]).

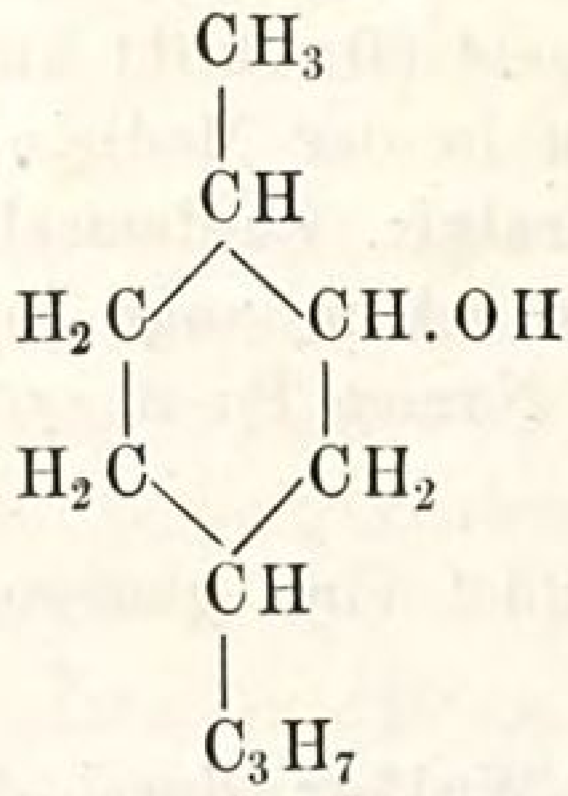
Menthylphenylcarbamat, $C_{10}H_{19}O.CO.NH(C_6H_5)$, bildet sich durch Vereinigung von Menthol mit Phenylcarbimid und krystallisirt aus Weingeist in seideglänzenden, bei 111° schmelzenden Nadeln [2]).

Menthylacetat, $C_{10}H_{19}O.CO.CH_3$, erhielt Oppenheim durch Erhitzen von Menthol mit Eisessig oder Acetanhydrid auf 150° als dicke, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche linksdrehend ist und bei 222° bis 224° siedet.

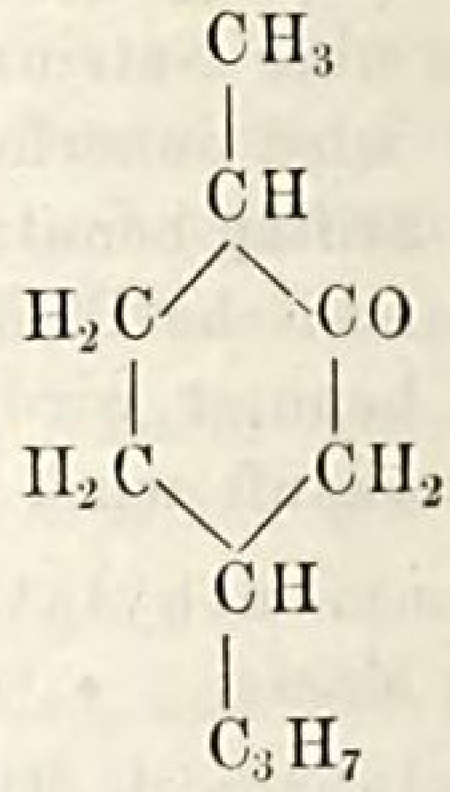
Menthon, $C_{10}H_{18}O$, entsteht beim Erhitzen von Menthol mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat [3]). Es ist eine bewegliche, pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 206° siedet. Erhitzt man seine Lösung in Petroleum mit Natrium, leitet Kohlendioxid zu und zersetzt das Product mit Wasser, so entsteht wieder Menthol, welches daher zu Menthon in derselben Beziehung steht wie Borneol zu Campher [4]):

[1]) Arth, Compt. rend. **94**, 872. [2]) Leuckart, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 114. [3]) Moriya, Journ. chem. Soc. 1881, **1**, 77. [4]) Atkinson u. Yoshida, ibid. 1882, **1**, 49.

Menthol



Menthon



Mit diesen Formeln stimmt auch das moleculare Brechungsvermögen dieser Verbindungen überein [1]).

Isomere des Borneols.

(734) Unter den Gräsern zeichnet sich die Gattung Andropogon dadurch aus, dass verschiedene Arten ein wohlriechendes ätherisches Oel enthalten, welches in Indien als Heilmittel und Parfüm benutzt wird, und auch bei uns seines angenehmen Geruchs wegen Verwendung findet.

Indisches Melissenöl oder Lemongrasöl kommt von *A. citratus*, welches hohe Gras in Singapore und Ceylon angebaut wird. Es findet sich im Handel auch unter dem Namen Verbenaöl, da sein Geruch dem der wohlriechenden Verbena (*Lippia citriodora*) gleicht.

Citronellaöl wird in denselben Gegenden aus *A. Nardus* gewonnen und riecht nach Rosen und Citronen. Es enthält Citronellol, $C_{10}H_{18}O$, welches gegen 210° siedet und ein Dibromid bildet, das beim Erhitzen in Wasser, Bromwasserstoff und Cymol zerfällt [2]).

Indisches Geraniumöl ist in *A. Schoenantus* enthalten, welches schöne Gras in Nord- und Centralindien einheimisch ist. Es wird auch Rusaöl oder Ingwergrasöl genannt und gelangt von Bombay in beträchtlicher Menge nach Europa, hauptsächlich nach Constantinopel und Kazalanik, wo es zur Verfälschung des Rosenöls dient, zu welchem Zweck man es in flachen Schalen der Sonne aussetzt, wodurch es seinen scharfen Geruch verliert und derselbe dem der Rosen sehr ähnlich wird [3]). Es enthält Valeriansäure und Geraniol, welches weiter unten beschrieben wird.

Türkisches Geraniumöl stammt von *A. pachnodes*, welches in Indien, Persien und Arabien einheimisch ist.

Deutsches Geraniumöl, sowie das französische *Oleum palmae rosae* werden durch Destillation von *Pelargonium Radula* gewonnen und

[1]) Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 457. [2]) Gladstone, Journ. chem. Soc. 1872, 7; Wright, ibid. 1874, 317. [3]) Pharmacographia, 725; Flückiger, Pharmakognosie, 157.

enthalten Geraniol und Pelargonsäure [1]) (Bd. III, §. 457). Demselben ähnlich ist das in Algier aus *P. roseum et odoratissimum* dargestellte (Gintl).

Geraniol, $C_{10}H_{17}.OH$, lässt sich aus dem indischen Geraniumöl leicht durch Destillation abscheiden, als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche optisch inactiv ist, bei 232° bis 233° siedet und sehr angenehm nach Rosen riecht. Von Kaliumpermanganat wird es zu Valeriansäure oxydirt und erhitzt man es mit Salpetersäure, so bilden sich, neben anderen Körpern, Oxalsäure und Nitrobenzol.

Geranyläther, $(C_{10}H_{17})_2O$, bildet sich beim Erhitzen des Chlorids mit Wasser oder mit Geraniol auf 180° bis 200° und ist eine bei 187° bis 190° siedende Flüssigkeit, die eigenthümlich, pfefferminzartig riecht.

Geranylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Geraniol und ist eine ölige, campherartig riechende Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt. Durch Einwirkung von Kaliumbromid oder Kaliumjodid erhält man Geranylbromid oder Geranyljodid als schwere ölige Flüssigkeiten, welche sich noch leichter als das Chlorid zersetzen. In ähnlicher Weise wurde das Valerat, Benzoat und Cinnamat erhalten, welche angenehm riechen und nicht ohne Zersetzung destillirt werden können.

Geranylsulfid, $(C_{10}H_{17})_2S$, entsteht durch Einwirkung des Chlorids auf eine alkoholische Kaliumsulfidlösung und ist eine gelbliche, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit [2]).

Linaloëol, $C_{16}H_{18}O$. Unter den kostbaren Spezereien nennt das alte Testament auch Aloë, worunter aber nicht der Saft der Aloëpflanze zu verstehen ist, sondern das wohl riechende Holz von *Aquilaria Agallocha*, ein grosser, in Hinterindien und den angrenzenden Inseln einheimischer Baum. Aloëholz (*Lignum Aloës*) fand sich noch am Ende des letzten Jahrhunderts in den Apotheken; jetzt wird es nur in Ostasien als Parfüm benutzt. Schon seit dem 17. Jahrhundert liefert Mexiko ein wohlriechendes Holz, auf welches der Name übertragen wurde, während jetzt „Linaloëholz“ aus Cayenne kommt und von *Icica altissima* abstammt. Das darin enthaltene Linaloëol ist eine nach Rosen und Citronen riechende Flüssigkeit, die bei 198° siedet und von Salzsäure in das Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ verwandelt wird, welches flüssig ist, nach Campher riecht und bei der Destillation mit gelöschtem Kalk ein Terpen liefert, das eigenthümlich, schwach aromatisch riecht und bei 168° bis 172° siedet [3]).

Coriandrol, $C_{10}H_{18}O$, ist der Hauptbestandtheil des Corianderöls (*Coriandrum sativum*) und eine Flüssigkeit, die sich nur unter 150° ohne Zersetzung verflüchtigt. Destillirt man es, so fängt es bei dieser Tem-

[1]) Gintl, Jahresber. Chem. 1879, 941. [2]) Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. **157**, 232. [3]) Morin, Compt. rend. **92**, 998; **94**, 733.

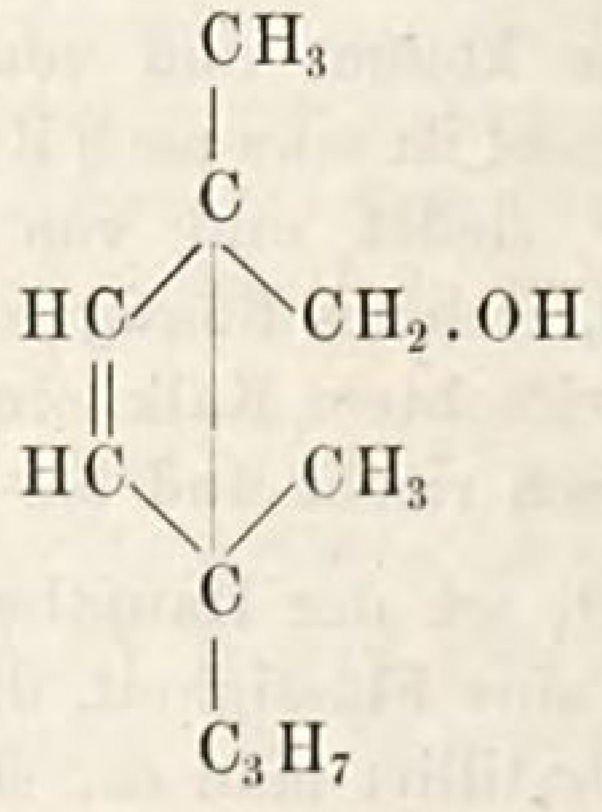
peratur an zu sieden; aber der Siedepunkt steigt, indem unter Abspaltung von Wasser, Coriandryläther, $(C_{10}H_{17})_2O$, entsteht, welcher bei 168° bis 170° siedet und sich ausserdem ein polymeres, bei 190° bis 196° siedendes Condensationsproduct bildet. Erhitzt man Coriandrol auf 200° oder destillirt man es über Phosphorpentoxid, so erhält man ein Terpen neben Polyterpenen. Mit Jod verpufft Corianderöl sehr heftig, und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es zunächst eine mit Campher isomere, ölige, bei 185° bis 186° siedende Flüssigkeit, welche bei weiterer Oxydation in Kohlendioxid, Essigsäure und Dimethylbernsteinsäure übergeht.

Coriandrylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Corianderöl als gelbliche, campherähnlich riechende Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt.

Coriandryljodid, $C_{10}H_{17}J$, wird ähnlich erhalten und bildet frisch bereitet ein gelbliches Oel, welches sich beim Erhitzen schon unter 100° mit Explosion zersetzt. Beim Aufbewahren scheidet es bald Jod ab, und erhitzt man nun, so erhält man Cymol.

Coriandrylacetat, $C_{10}H_{17}.C_2H_3O_2$, entsteht, wenn man Corianderöl mit Acetanhydrid erhitzt und ist eine unter Zersetzung bei 228° bis 236° siedende Flüssigkeit [1]).

Tanacetylalkohol, $C_{10}H_{18}O$, findet sich im Rainfarnöl (*Tanacetum vulgare*), siedet bei 203° bis 205° und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure etwas gewöhnlichen Campher. Neben ihm kommt Tanacetol, $C_{10}H_{16}O$, vor, eine bei 195° bis 196° siedende Flüssigkeit, welche schwach an die Pflanze erinnernd riecht, beim Erhitzen mit Phosphorpentoxid in Cymol übergeht und von Salpetersäure zu Camphersäure oxydirt wird. Es bildet mit saurem Natriumsulfit eine krystallinische Verbindung, reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich mit frei werdendem Wasserstoff zu Tanacetylalkohol [2]). Es scheint demnach der Aldehyd des letzteren zu sein, welcher wohl folgende Constitution hat:



[1]) Grosser, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2485. [2]) Bruylants, ibid. 11, 449.

Isomere und Homologe des Camphers.

(735) Alantol, $C_{10}H_{16}O$, findet sich in der Alantwurzel (*Inula Helenium*) und ist eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche linksdrehend ist und gegen 200° siedet [1]).

Salviol, $C_{10}H_{16}O$, kommt, neben Campher und Terebenten, im Salbeiöl (*Salvia officinalis*) vor und ist eine bei 197° bis 203° siedende Flüssigkeit [2]).

Myristicol, $C_{10}H_{16}O$, findet sich, neben einem Terpen und Cymol, im ätherischen Muskatnussöl; es siedet bei 212° bis 218° und polymerisirt sich bei wiederholter Destillation [3]).

Bei der Destillation mit Phosphorchlorid gehen diese drei Verbindungen in Cymol über.

Pulegiol, $C_{10}H_{16}O$, bildet den Hauptbestandtheil des Oels von *Pulegium micranthum*, einer auf den Steppen Südrusslands wachsenden Pflanze; es riecht wie Pfefferminze, siedet bei 227° und absorbirt Chlorwasserstoff, ohne eine feste Verbindung zu bilden [4]).

Kamillenöl. Die Blüthen der gewöhnlichen Kamille (*Matricaria Chamomilla*) sind schon früh als Heilmittel benutzt worden. Nach Plinius und Dioskorides bezieht sich der Name *Χαμαίμηλον* auf ihren Geruch, welcher dem der Aepfel (*χαμαί*, am Boden, *μῆλον*, Apfel) nicht unähnlich ist, und gerade die in Griechenland wachsende hat ein besonders feines Aroma. Joachim Camerarius erwähnt in seinem *Hortus medicus et philosophicus* 1588, dass man durch Destillation der Kamillen mit Wasser ein blaues Oel erhalte, welches er gegen Kolik empfiehlt [5]). Dasselbe, welches noch jetzt in der Medicin verwendet wird, ist tiefblau, dickflüssig und bei niedriger Temperatur fast butterartig, riecht stark nach Kamillen und schmeckt gewürzhaft erwärmend.

Es enthält Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, Chamomillol, $C_{10}H_{16}O$, welches bei 150° bis 163° siedet, farblos ist und angenehm nach Kamillen riecht, während der tief azurblaue, dickflüssige Antheil aus Trichamillol, $C_{30}H_{48}O_3$, besteht, welches milde riecht, bei 270° bis 300° siedet und einen tief indigoblauen Dampf giebt [6]). Dasselbe findet sich auch, neben dem bei 195° siedenden Absinthol, $C_{10}H_{16}O$, im ätherischen Wermuthöl (*Artemisia Absinthium*) [7]), im Oel der Pichurimbohnen [8]) und

[1]) Kallen, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 154; Marpmann, Arch. Pharm. [3] **25**, 826. [2]) Muir u. Sugiura, Journ. chem. Soc. 1878, **1**, 292. [3]) Wright, ibid. 1873, 549 und 686. [4]) Butlerow, Jahresber. Chem. 1854, 594. [5]) Flückiger, Pharmakognosie, 787. [6]) Kachler, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 36. [7]) Beilstein u. Kupffer, Ann. Chem. Pharm. **170**, 290. [8]) Müller, Jahresber. Chem. 1853, 514.

in dem durch trockene Destillation des Galbanums erhaltenen Oele, welches ausserdem ein Triterpen, $C_{30}H_{48}$, enthält, das sich auch bildet, wenn man Trichamomillol mit Natrium oder Kalium erhitzt. Dasselbe ist farblos, siedet bei 255°, riecht schwach kräuterartig und schmeckt milde [1]).

Maticocampher, $C_{12}H_{20}O$, ist mit Campher homolog und findet sich in den Blättern des schmalblätterigen Pfeffers (*Piper angustifolium*), der in Südamerika einheimisch ist, und welche man benutzt, um die Blutung kleiner Wunden, wie die von Blutegeln, zu stillen. Diese Eigenschaft soll der spanische Soldat Matico entdeckt haben, weshalb die Maticoblätter auch *Yerba del Soldado* genannt werden. Sie enthalten ein ätherisches Oel, aus welchem sich bei niedriger Temperatur der Campher in hexagonalen Krystallen ausscheidet [2]). Die durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte Verbindung hat weder Geruch noch Geschmack, schmilzt bei 94° und geräth auf Wasser geworfen in kreisende Bewegung [3]).

Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$ und Sesquicampher, $C_{15}H_{26}O$.

(736) Cubeben wurde zuerst als Bestandtheil des Cubebenöls (*Piper Cubeba*) nachgewiesen [4]). Wie Wallach fand, kommt es auch im Galbanumöl, im Patchouliöl (*Pogostemon Patchouli*), im Sadabaumöl (*Juniperus Sabina*) und besonders reichlich in sogenannten *Oleum Cadinum* oder des Theers, welcher durch Destillation des Holzes von Juniperusarten, namentlich *J. Oxycedrus*, in Südfrankreich gewonnen wird [5]) und eine dicke, schwarzbraune Flüssigkeit bildet. Um daraus Cubeben abzuscheiden, treibt man mit gespanntem Wasserdampf die flüchtigen Antheile über, behandelt sie mit Alkali, um Phenole zu entfernen, trocknet über Aetzkali und scheidet durch Destillation den zwischen 260° bis 280° siedenden Antheil ab, den man mit zwei Raumtheilen Aether verdünnt und mit Chlorwasserstoff sättigt. Nach einigen Tagen lässt man den Aether verdunsten oder destillirt ihn ab. Aus dem Rückstand krystallisirt das Chlorid $C_{15}H_{26}Cl_2$, welches man auf der Filterpumpe absaugt, mit wenig kaltem Alkohol wäscht und aus heissem Essigäther umkrystallisirt. Man zersetzt es durch Erwärmen mit Anilin oder durch Kochen mit Eisessig und Natriumacetat [6]).

Cubeben siedet bei 274° bis 275° und hat hat bei 16° das specif. Gewicht 0·921; es ist linksdrehend und verharzt sich leicht an der Luft. Löst man es in Chloroform oder Eisessig, setzt einige Tropfen Schwefel-

[1]) Mössmer, Ann. Chem. Pharm. **119**, 257. [2]) Pharmacographia, 589. [3]) Kügler, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2841. [4]) E. Schmidt, Arch. Pharm. [2] **141**, 1; Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 188. [5]) Oglialoro, ibid. **8**, 1357. [6]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **238**, 78.

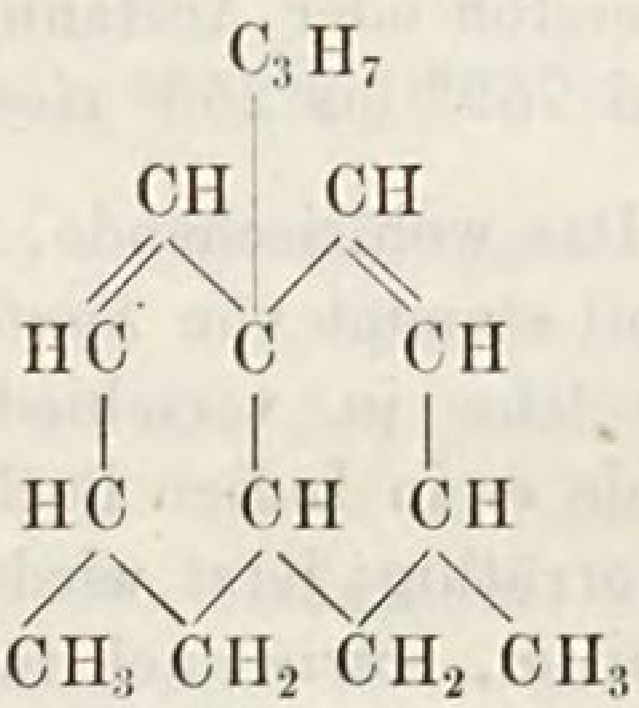
säure zu und schüttelt, so färbt sich die Flüssigkeit grün, dann schön blau und beim Erwärmen roth. Diese auffallenden Reactionen zeigt der etwas verharzte Kohlenwasserstoff am schönsten [1]).

Cubebenylenchlorid, $C_{15}H_{26}Cl_2$, erhält man auch leicht, wenn man Cubeben mit einigen Raumtheilen Eisessig mischt und dann mit rauchender Salzsäure schüttelt. Es krystallisirt aus Aether in rhombisch-hemiëdrischen Prismen, deren Flächen gestreift sind, und welche grosse Aehnlichkeit mit Limonentetrabromid haben, aber linksdrehend sind. Es schmilzt bei 117^0 bis 118^0.

Cubebenylenbromid, $C_{15}H_{26}Br_2$, bildet schneeweisse, dem Chlorid ähnliche Nadeln, welche bei 124^0 bis 125^0 schmelzen und beim anhaltenden Kochen mit Weingeist zersetzt werden.

Cubebenylenjodid, $C_{15}H_{26}Br_2$, krystallisirt aus Petroleumäther in weissen, wolligen Nadeln, welche unter Zersetzung bei 105^0 bis 106^0 schmelzen und sich auch beim Erwärmen mit Weingeist rasch zersetzen.

Cubeben hat vielleicht folgende Constitution:



Cubebencampher, $C_{15}H_{26}O$, krystallisirt zuweilen aus dem Oele alter, lange aufbewahrter Cubeben aus und bildet grosse, rhombische, geruchlose Prismen oder Pyramiden, welche bei 67^0 schmelzen und beim Erhitzen auf 250^0 oder längerer Berührung mit Schwefelsäure in Wasser und Cubeben zerfallen.

Conimen, $C_{15}H_{24}$, wird durch Destillation von Conimaharz (*Icica heptaphylla*), das in British Guiana für Räucherungen benutzt wird, gewonnen. Es ist eine lieblich aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 264^0 siedet [2]).

Cederncampher, $C_{15}H_{26}O$, findet sich, neben Cedren, $C_{15}H_{24}$, oder $C_{15}H_{22}$ [3]) im ätherischen Oel der virginischen Ceder (*Juniperus virginiana*) und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche eigenthümlich gewürzhaft riechen. Er schmilzt bei 74^0, siedet bei 282^0 und zer-

[1]) Schüttelt man einen Tropfen rohen Cubebenöls mit 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff und einem Tropfen eines erkalteten Gemisches von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, so nimmt die Flüssigkeit eine grünliche und dann blaue Färbung an (Flückiger, Pharmakognosie, 874).

[2]) Stenhouse und Groves, Ann. Chem. Pharm. **180**, 253. [3]) Chapoteaut, Bull. Soc. chim. **37**, 303.

fällt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxid in Wasser und ein Sesquiterpen, welches bei 237⁰ siedet und eigenthümlich aromatisch, vom Cederncampher ganz verschieden riecht und anfangs schwach und dann stark beissend, wie Pfeffer schmeckt [1]).

Ledumcampher, $C_{15}H_{26}O$, findet sich, neben einem Sesquiterpen, im wilden Rosmarin oder Sumpfporsch (*Ledum palustre*) und krystallisirt in fast geruchlosen Prismen, welche bei 104⁰ bis 105⁰ schmelzen und leicht in Nadeln sublimiren. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 150⁰ wird er in Wasser und ein Sesquiterpen gespalten, welches bei 264⁰ siedet [2]).

Patchoulicampher, $C_{15}H_{26}O$, ist im Patchouliöl enthalten, welches durch Destillation der Blätter und jungen Spitzen von *Pogostemon Patchouli*, einer in Indien einheimischen Labiate, mit Wasser gewonnen wird und das, wenn übertrieben als Parfüm angewendet, nervöse Aufregung und Appetitlosigkeit erzeugen soll. Der Campher krystallisirt in hexagonalen Prismen, schmilzt bei 59⁰, siedet bei 296⁰ und zerfällt durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Acetanhydrid in Wasser und Patchoulen, $C_{15}H_{24}$, welches bei 252⁰ bis 255⁰ siedet [3]).

Santalol, $C_{15}H_{26}O$. Das wohlriechende, weisse oder gelbe Sandelholz (*Lignum Santali album*) stammt von *Santalum album* in Indien und anderen Santalumarten, welche in verschiedenen Theilen Australiens wachsen. Schon frühe wurde es in Indien hochgeschätzt und war früher bei uns in den Apotheken vorräthig; jetzt wird es in Indien und namentlich in China als Räuchermittel, sowie auch für Ornamente benutzt. Es enthält 2 bis 5 Proc. ätherisches Oel, das ebenfalls schon frühe in Indien gewonnen wurde, und welches als Parfüm verwendet wird. Dasselbe enthält das bei 300⁰ siedende Santalal, $C_{15}H_{24}O$, neben einer kleineren Menge von Santalol, das bei 310⁰ siedet und bei der Destillation mit Phosphorpentoxid in Santalen, $C_{15}H_{24}$, übergeht, welches bei 260⁰ siedet, während Santalal den Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{22}$, liefert, der wahrscheinlich identisch mit Cedren ist [4]).

Santalylacetat, $C_{15}H_{25}.C_2H_3O_2$, bildet sich beim Erhitzen von Santalol mit Eisessig auf 150⁰ und ist eine obstartig riechende Flüssigkeit, welche bei 298⁰ siedet.

Flüchtige Bestandtheile der Paracotorinde. Dieselbe, welche schon früher erwähnt wurde (§. 389), enthält ein ätherisches Oel, das man durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder Ausziehen mit Aether gewinnt. Es ist eine leicht bewegliche, äusserst angenehm riechende Flüssigkeit, welche folgende Verbindungen enthält.

[1]) Walter, Ann. Chem. Pharm. **39**, 249; **48**, 35. [2]) Trapp, Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 542; Hjelt und Collan, ibid. **15**, 2500; Rizza, ibid. **16**, 2311; **20**, Ref. 562. [3]) Montgolfier, Bull. Soc. chim. **28**, 414. [4]) Chapoteaut, ibid. **37**, 303.

α-Paracoten, $C_{12}H_{18}$, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche durchdringend, an Bittermandelöl und Terpentinöl erinnernd, riecht, bei 160° siedet, rechtsdrehend ist und sich nicht mit Chlorwasserstoff verbindet.

β-Paracoten, $C_{11}H_{18}$, riecht schwach angenehm, siedet bei 170° bis 172°, ist schwach linksdrehend und vereinigt sich ebenfalls nicht mit Salzsäure.

α-Paracotol, $C_{15}H_{24}O$, ist eine ziemlich stark lichtbrechende, bei 220° bis 222° siedende Flüssigkeit, welche schwach riecht und nach links dreht.

β-Paracotol, $C_{28}H_{40}O_2$, siedet bei 236°, riecht schwach aromatisch, bricht das Licht stark und ist ebenfalls linksdrehend.

γ-Paracotol, $C_{28}H_{40}O_2$, siedet bei 240° bis 242°, riecht schwach, nicht unangenehm und dreht sehr schwach nach links [1]).

Diterpene, $C_{20}H_{32}$.

(737) Copaivaen ist ein Bestandtheil des Copaivabalsams, welcher ein Gemisch von Harzen und Kohlenwasserstoffen ist [2]). Das aus dem Parabalsam abgeschiedene ist eine dem Balsam ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 252° bis 256° siedet und bei der Oxydation Essigsäure und asymmetrische Dimethylbernsteinsäure, $(CH_3)_2C(CO_2H)CH_2.CO_2H$, liefert [3]). Im Maracaibobalsam fand Brix ein Diterpen, welches zwischen 250° bis 260° siedet und mit Chromsäurelösung oxydirt, neben Essigsäure, auch eine geringe Menge Terephtalsäure gab. Das trockene Oel lässt sich über Natrium unverändert rectificiren; das feuchte dagegen verwandelt sich dabei in eine tiefblaue Flüssigkeit, welche Brix als Copaivaölhydrat, $C_{60}H_{98}O = 3C_{20}H_{32} + HO$, bezeichnet. Dasselbe siedet zwischen 252° bis 260° und geht bei der Destillation mit Phosphorpentoxid wieder in das farblose Oel über [4]).

Colophen bildet sich, neben anderen schon erwähnten Producten, durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorpentoxid auf Ter-

1) Jobst und Hesse, Ann. Chem. Pharm. 199, 75.

2) Copaivabalsam ist der Harzsaft verschiedener Arten von Copaifera, welche in Südamerika einheimisch sind; er wird zuerst von einem portugiesischen Mönch, welcher sich zwischen 1570 und 1600 in Brasilien aufhielt, erwähnt, indem er angiebt, dass man durch Einschnitte in den Stamm des grossen Baumes Cupayba ein klares, als Heilmittel geschätztes Oel erhalte. Er wurde bald darauf wiederholt beschrieben und findet sich schon in der Amsterdamer Pharmakopöe als Balsam. copae. yvae. Im Handel unterscheidet man verschiedene Sorten, wie Parabalsam, welcher im Gebiete des Amazonenstromes gesammelt wird, und Maracaibobalsam, der vom Orinoco und aus Venezuela kommt.

3) Levy und Engländer, Ann. Chem. Pharm. 242, 189. 4) Monatsh. Chem. 2, 507.

pentinöl, sowie auch durch Destillation des Colophoniums [1]) und ist eine ölige, klebrige Flüssigkeit, welche bei 318° bis 320° siedet [2]).

Heveen entsteht, neben Isopren und Dipenten, bei der trockenen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha und ist eine schwach riechende, scharf schmeckende Flüssigkeit, welche gegen 315° siedet [3]).

Gurjunol, $C_{20}H_{28}(OH)_2$, ist ein Bestandtheil des Gurjunbalsams, welcher in grosser Menge in den Küstenländern der Strasse von Malacca und in Birma aus verschiedenen Arten von Dipterocarpus gewonnen wird, dem Copaivabalsam sehr ähnlich ist und statt dessen, hauptsächlich aber als Firniss verwendet wird. Gurjunol ist leicht in Weingeist löslich und wird daraus von Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln gefällt, welche bei 126° bis 129° schmelzen. Kocht man es mit Acetanhydrid und Natriumacetat, so entsteht der Essigester, $C_{20}H_{28}(C_2H_3O_2)_2$, welcher aus Weingeist in kleinen Nadeln krystallisirt und bei 74° bis 75° schmilzt [4]).

Säuren, $C_{20}H_{30}O_2$.

(738) Pimarsäure bildet den Hauptbestandtheil des Harzes von *Pinus maritima*, welches Galipot genannt wird. Sie wurde von Laurent entdeckt [5]) und von Sievert [6]) und Duvernoy [7]) näher untersucht. Wie Vesterberg fand, ist dieselbe keine reine Verbindung, sondern ein Gemisch von wenigstens drei Säuren, von denen er zwei, welche schon Cailliot, aber nicht rein, erhalten hatte, näher untersuchte [8]). Um sie zu erhalten, wird zerkleinertes Galipot wiederholt mit kleinen Mengen Alkohols von 70 Proc. und schliesslich einmal mit solchem von 80 Proc. behandelt und die rückständige Masse in heisser, dreiprocentiger Natronlauge gelöst. Nach einigen Tagen scheiden sich die Natriumsalze von Dextropimarsäure und Laevopimarsäure aus, welche man aus heissem Wasser umkrystallisirt, mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedenen Säuren durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig reinigt.

Dextropimarsäure ist nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Eisessig löslich, krystallisirt daraus in grossen, rechteckigen Blättern und beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in Tafeln. Sie ist rechtsdrehend, schmilzt bei 210° bis 211°, erstarrt krystallinisch und lässt sich im luftverdünnten Raum destilliren. Bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam auf ihre alkoholische Lösung wird sie

[1]) Deville, Ann. Chem. Pharm. 37, 193; 71, 150. [2]) Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 40. [3]) A. Bouchardat, Ann. Chem. Pharm. 27, 80. [4]) Brix, Monatsh. Chem. 2, 515. [5]) Ann. Chem. Pharm. 34, 272. [6]) Jahresber. Chem. 1859, 508. [7]) Ann. Chem. Pharm. 148, 143. [8]) Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 3331; 19, 2167.

nicht verändert; leitet man aber Salzsäure in ihre ätherische Lösung ohne abzukühlen, so geht sie in eine isomere Form über, welche vielleicht aus Sylvinsäure besteht. Erhitzt man Dextropimarsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 250°, so entsteht der Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{34}$, welcher eine zähe, zwischen 320° und 330° siedende Flüssigkeit ist. Wahrscheinlich identisch damit ist Dihydrocolophen, welches durch Einwirkung von Natrium auf Pinylchlorid entsteht und eine dem Colophen ähnliche Flüssigkeit ist, die bei 321° siedet [1]).

Kaliumdextropimarat, $C_{20}H_{29}KO_2$, erstarrt beim Erkalten der heissen Lösung zu einer seifenartigen Masse, die aus äusserst feinen, biegsamen Nadeln besteht.

Natriumdextropimarat, $C_{20}H_{29}NaO_2 + 5H_2O$, krystallisirt aus Wasser in perlglänzenden Blättern und aus Weingeist in feinen Nadeln. Aus seiner Lösung wird es durch überschüssiges Alkali und durch Kochsalz gefällt.

Ammoniumdextropimarat scheidet sich, wenn man die ätherische Lösung der Säure mit etwas Ammoniak schüttelt, in feinen Nadeln aus, was charakteristisch ist.

Silberdextropimarat, $C_{20}H_{29}AgO_2$, ist ein amorpher Niederschlag, welcher sich bald in ein, aus kleinen Prismen bestehendes schweres Pulver umsetzt.

Das Calcium-, Baryum- und Bleisalz sind aus Nadeln bestehende Niederschläge.

Aethyldextropimarat, $C_{20}H_{29}(C_2H_4)O_2$, bildet sich aus dem Silbersalz und Aethyljodid. Es krystallisirt aus Weingeist in langen, flachen Prismen, welche bei 52° schmelzen.

Dextropimarylchlorid, $C_{20}H_{29}OCl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure und bildet kleine, bei 64° bis 66° schmelzende Prismen.

Laevopimarsäure ist in Weingeist leichter löslich als Dextropimarsäure und krystallisirt in rhombischen Pyramiden, welche zwischen 140° und 150° schmelzen. Sie dreht etwa viermal stärker nach links als die letztere nach rechts und bildet Salze, welche den Dextropimaraten ähnlich sind [2]).

(739) Sylvinsäure bildet nach Unverdorben den Hauptbestandtheil des Colophoniums [3]). Sie wurde von Trommsdorff [4]), Rose [5]) und Sievert [6]) näher untersucht und durch Behandlung des Colophoniums

[1]) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] 19, 150. [2]) Vesterberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 3248. [3]) Pogg. Ann. 7, 311; 8, 40 u. 407; 11, 28, 230 und 393; 14, 116; 17, 186. [4]) Ann. Chem. Pharm. 13, 169. [5]) Pogg. Ann. 33, 42; 53, 374. [6]) Jahresber. Chem. 1859, 508.

mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol gewonnen, wobei es zweckmässig gefunden wurde, etwas Schwefelsäure zuzusetzen. Maly gab dann an, dass mit Pimarsäure isomere Sylvinsäure nicht fertig gebildet im Colophonium existire. Dasselbe bestehe aus dem Anhydrid der Abietinsäure, $C_{44}H_{64}O_5$, das durch Behandlung mit Weingeist in letztere übergehe, und diese liefere erst Sylvinsäure durch Einwirkung von Mineralsäuren [1]). Neuere Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass Abietinsäure und Sylvinsäure sich nur durch verschiedene Grade der Reinheit unterscheiden. Ihre Formel ist noch nicht endgiltig festgestellt. Liebermann und Haller erhielten bei der Analyse der gereinigten Sylvinsäure Zahlen, welche für die Abietinsäure passen [2]). Dieselbe erweicht bei 145° und schmilzt bei 161° bis 162°. Valente dagegen giebt an, dass, wenn man Colophoniumpulver mit starkem Alkohol auszieht, die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass Trübung eintritt und diese wieder durch Zusatz von wenig Weingeist löst, sich nach einigen Tagen eine mit Harz verunreinigte, krystallinische Masse absetzt, welche man durch Wiederholung des obigen Verfahrens in schönen Prismen erhält, deren Schmelzpunkt bei etwa 160° liegt, aber nicht constant ist; die Analysen gaben Zahlen, welche zum Theil der Formel $C_{44}H_{64}O_5$ und zum Theil der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ entsprachen. Behandelt man aber die Krystalle einige Stunden mit verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbade, filtrirt und fällt mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man reine Sylvinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, die aus Weingeist in Prismen krystallisirt und bei 146° bis 148° schmilzt [3]).

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die Sylvinsäure, ähnlich der Pimarsäure, ein Gemisch ist, was sich auch daraus ergiebt, dass Valente's Säure rechtsdrehend, die von Liebermann aber linksdrehend ist.

Colophonium scheint seinen Namen von der ionischen Stadt Kolophon erhalten zu haben; Dioskorides erwähnt schon *κολοφωνία*, und im 15. Jahrhundert findet sich in deutschen Apotheken *Pix graeca* oder *Colophonia*. Man gewinnt es im Grossen, neben Terpentinöl, durch Destillation des Terpentins (§. 702), namentlich in den Vereinigten Staaten, wo diese grossartige Industrie im vorigen Jahrhundert anfing [4]).

Colophonium bildet eine gelbe, durchsichtige bis braune, durchscheinende Masse mit grossmuscheligem Bruch, welche gegen 80° erweicht und zwischen 90° und 100° schmilzt. Beim anhaltenden Erhitzen mit Salpetersäure liefert es Terebinsäure, Isophtalsäure und Trimellithsäure.

Man benutzt es zur Darstellung der Harzseife (Bd. III, §. 487), welche aus dem Natriumsalz der Sylvinsäure und deren Begleitern besteht. Die concentrirte Lösung derselben löst erhebliche Mengen von

[1]) Jahresber. Chem. 1861, 389; Ann. Chem. Pharm. **129**, 94; **132**, 249; **161**, 115. Siehe auch Emmerling, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1441; Kelbe, ibid. **13**, 888. [2]) Ibid. **17**, 1884; **18**, 2165. [3]) Ibid. **18**, Ref. 190. [4]) Flückiger, Pharmakognosie, 93.

Colophonium auf, wobei Harzleim entsteht, welcher mit Wasser eine milchige Flüssigkeit bildet, die man zum Leimen des Papiers benutzt.

Durch trockene Destillation des Colophoniums erhält man die Harzessenz oder das Harzöl, welches im Früheren schon öfters erwähnt wurde und das als Schmieröl u. s. w. Verwendung findet.

Copaivasäure bildet den Hauptbestandtheil des Copaivaharzes, welches bei Destillation des Balsams mit Wasser zurückbleibt, und lässt sich auch leicht aus letzterem gewinnen, indem man ihn mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat anhaltend durchschüttelt und dann mit Essigsäure fällt. Sie bildet grosse, schöne Krystalle, welche in Weingeist leicht löslich sind [1]).

Silbercopaivat, $C_{20}H_{29}AgO_2$, erhält man auf Zusatz einer ammoniakalischen Silberlösung zu der alkoholischen Lösung der Säure als krystallinischen Niederschlag.

Im Maracaibobalsam ist Metacopaivasäure, $C_{22}H_{34}O_4$, enthalten, welche aus Weingeist in Blättern krystallisirt, die bei 205° bis 206° schmelzen [2]) und bis vor Kurzem mit Gurjunol verwechselt wurde (§. 737).

Guajacsäure, $C_{20}H_{26}O_4$.

(740) Bald nach der Entdeckung von St. Domingo fanden die Spanier, dass die Eingeborenen das Holz von Hujacum (*Guaiacum officinale*) als Mittel gegen Hautkrankheiten benutzten, welcher Baum an der Südküste Südamerikas und auf den westindischen Inseln einheimisch ist. Sein Holz machte bald grosses Aufsehen in Europa, da es gegen die damals sehr verbreitete Syphilis (*Morbus gallicus*) empfohlen wurde und daher den Namen Franzosenholz oder Pockholz erhielt. Besonders wurde es von Ulrich v. Hutten, der an dieser Krankheit litt, in seiner Schrift „*Ulrichi de Hutten Eq. De Guaici medicina et morbo gallico liber unus. Monguntiae in aedibus Joannis Scheffer, mense Aprili, interregni vero quarto Anni* 1519“ gerühmt, welcher auch erwähnt, dass aus dem angebraunten Holze ein Gummi oder Harz ausfliesse. Dasselbe wird jetzt, besonders auf der Insel Gonaive, gegenüber Port-au-Prince, durch Schwelen des dunkelbraunen Kernholzes gewonnen und findet in der Medicin Verwendung.

Guajacharz bildet eine spröde, dunkelgrüne bis braunschwarze Masse, welche in Weingeist leicht löslich ist. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Ozon, färben die Lösung schön blau. Bei der trockenen Destillation liefert es Guajol oder Tiglinaldehyd (Bd. III, §. 809), Guajacol, Kreosol (§. 229) und Pyroguajacin, $C_{18}H_{18}O_3$, während beim Erhitzen mit Zink-

[1]) Schweizer, Pogg. Ann. **17**, 488; **21**, 172; Rose, ibid. **33**, 35; **53**, 372; Hess, ibid. **46**, 324; Flückiger, Jahresber. Chem. 1867, 727. [2]) Strauss, Ann. Chem. Pharm. **148**, 153.

staub sich Toluol, Kreosol, Metaxylol, Paraxylol, Pseudocumol und Guajen, $C_{12}H_{12}$, bilden [1]).

Guajacharz enthält die zweibasische Guajacsäure oder Guajacharzsäure [2]), welche aus verdünntem Weingeist in glänzenden Blättchen und aus Essigsäure in spröden Nadeln mit einem Molecül Wasser krystallisirt. Sie schmilzt unter Abgabe desselben bei 75° bis 80°, und ihre weingeistige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grasgrüne Färbung. Schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht Protocatechusäure, und bei der trockenen Destillation liefert sie Guajacol neben weniger Pyroguajacin.

Pyroguajacin, $C_{18}H_{18}O_3$, krystallisirt aus siedendem absolutem Alkohol in schönen, glänzenden, rhombischen Blättern, welche bei 180·5° schmelzen; es siedet unter dem Druck von 80 bis 90 mm bei 258° und löst sich in Schwefelsäure unter Zersetzung mit blauer Farbe. Sein Dampf hat das specif. Gewicht 9·53. Löst man es in absolutem Aether und setzt Kalium zu, so scheidet sich die Verbindung $C_{18}H_{16}K_2O_3$ als weisses Pulver aus.

Diacetylpyroguajacin, $C_{18}H_{16}O(OCO.CH_3)_2$, entsteht beim Erhitzen von Pyroguajacin mit Acetylchlorid und krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Nadeln, welche bei 122° schmelzen.

Erhitzt man Pyroguajacin mit Zinkstaub, so entsteht Guajen [3]).

Guajen, $C_{12}H_{12}$, krystallisirt in grossen, glänzenden Blättern, welche schwach blaue Fluorescenz zeigen, schwach, aber charakteristisch riechen, bei 100° bis 101° schmelzen und leicht flüchtig sind. Sein Dampf hat das specifische Gewicht 5·4; von Chromtrioxid wird es in essigsaurer Lösung zu Guajenchinon, $C_{12}H_{10}O_2$, oxydirt, welches leicht unter Verbreitung eines ziemlich starken Geruches in citronengelben, bei 121° bis 122° schmelzenden Nadeln sublimirt.

Polyterpene, $(C_{10}H_{16})_n$.

(741) Kautschuk war den Eingeborenen Südamerikas und Indiens schon lange bekannt, ehe man in Europa davon Nachricht erhielt. Wie es scheint, wird er zuerst von dem bekannten spanischen Geschichtsschreiber Herrera (1549 bis 1625) erwähnt, welcher in seinem Bericht über die zweite Reise des Columbus angiebt, dass man bei einem Spiele in Hayti Bälle benutzte, die man aus einem Gummi darstelle, dessen Beschreibung auf Kautschuk passt. Torquemada berichtet dann in seiner *Monarquia Indiana* 1615, in Mexiko gewinne man aus dem Safte des

[1]) Bötsch, Monatsh. Chem. 1, 615. [2]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 112, 182; Hlasiwetz und v. Gilm, ibid. 119, 266; Hlasiwetz und Barth, ibid. 130, 346; Hadelich, Jahresber. Chem. 1862, 466. [3]) Wieser, Monatsh. 1, 594.

Baumes Uléquahil (*Castilloa elastica*) ein Gummi, welches man zur Verfertigung von Schuhen und wasserdichten Zeugen benutze.

In Europa wurde der Kautschuk indessen erst durch Condamine bekannt, welcher 1736 der französischen Akademie seine Reisen in Südamerika beschrieb, wobei er angab, dass die Indianer aus dem Safte des Baumes Kaut-schu (*caout-chou*) eine Art Gummi gewännen, welches man für Schuhe, wasserdichte Zeuge und andere Zwecke verwende. In der Provinz Esmaraldes nenne man es Hhévé und benutze es, indem man es in Bananenblätter einhülle für Fackeln, welche gewöhnlich zwei Fuss lang seien und 24 Stunden lang brennten. In Frankreich nannte man es *gomme elastique*, woraus die Namen Federharz oder *Gummi elasticum* entstanden sind.

Die Bäume, welche den südamerikanischen Kautschuk liefern, sind verschiedene Arten der Gattung Hevea oder Siphonia, wie sie jetzt gewöhnlich genannt wird. Letztere Bezeichnung entspricht der portugiesischen Seringa, da man den Kautschuk zur Verfertigung von Klystierspritzen (*Seringa*, lat. *Sipho*) benutzte.

Das Vorkommen von Kautschuk in Indien beobachtete zuerst Roxburgh, der berühmte Botaniker, welchem, als er 1810 sich in Calcutta aufhielt, aus Assam ein aus Bambus gefertigtes, mit Honig gefülltes Gefäss, von Gestalt einer vierseitigen Flasche mit weiter Oeffnung, zugesandt wurde, mit der Bemerkung, die Innenseite sei mit dem Gummi eines Baumes überzogen. Dasselbe interessirte ihn mehr als der Honig, und zu seiner Ueberraschung fand er, dass der Ueberzug aus Kautschuk bestand. Es gelang ihm, den indischen Gummibaum ausfindig zu machen, welchen er in seiner *Flora indica* als *Ficus elastica* beschrieb und erwähnt, dass man den Kautschuk auch zur Darstellung von Kerzen und Fackeln benutze. Nachdem Assam von den Engländern in Besitz genommen war, setzte die ostindische Compagnie einen Preis aus, um Näheres über den Baum zu erfahren. Es bildete sich eine Gesellschaft zur Ausbeutung der Kautschukbäume und die Regierung ernannte Naturforscher, um darüber zu berichten. Wie uns Griffith erzählt, übertrifft der, bei uns als Zierstrauch bekannte, Gummibaum an Höhe und Ausdehnung alle Bäume des ungeheuren tropischen Waldes und kann an seinem dichten Laubwerk schon in einer Entfernung von mehreren englischen Meilen erkannt werden. Einer dieser Riesen hatte einen Umfang von 22·5 m, oder von 40 m, wenn man dazu seine Stützen zählt, welche dadurch entstehen, dass seine Aeste Wurzel fassen und mit sich selbst und dem Hauptstamme verwachsen. Seine Höhe betrug über 30 m, und er beschattete einen Umkreis von über 180 m[1]).

Ausser von diesen Bäumen wird Kautschuk noch von anderen Pflanzen gewonnen, welche später erwähnt werden. Derselbe ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich nach Schleiden in jedem Milch-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 31, 347.

saft, wie in dem der verschiedenen Arten von Ficus, Papaver, weshalb er im Opium enthalten ist, Cichorium, Lactuca, Sonchus, Asclepias, Euphorbia u. s. w. Im Saft ist er in feinen Kügelchen vertheilt, wie Butter in der Milch, und setzt sich beim Stehen gleich Rahm ab. Im Handel kommt er in verschiedenen Sorten vor.

Parakautschuk oder Seringa fina ist die beste und wird am unteren Amazonenstrom aus *Siphonia brasiliensis* gewonnen, während man am oberen Theile und am Rio Negro ihn aus dem Safte von *S. lutea et brevifolia* und in Cayenne aus dem von *S. elastica* darstellt.

Condamine berichtet, dass die Eingeborenen sich thönerne Formen in Gestalt von Flaschen, Schuhen bilden, sie in den Milchsaft tauchen und denselben am Feuer trocknen. Dieses wird wiederholt, bis man eine Schicht von gewünschter Dicke erlangt hat, worauf die Form zerbrochen oder durch Wasser erweicht und entfernt wird.

Ein Augenzeuge erzählt, dass in der Gegend von Para sich eine Anzahl Indianer vereinigen, um die Seringabäume aufzufinden, worauf sie sich durch das üppige, verschlungene Dickicht des Urwaldes einen Weg Schritt für Schritt mit der Axt bahnen. Auf dem Stamm werden dann in Manneshöhe eine Reihe horizontaler Einschnitte gemacht und darunter aus Thon verfertigte Näpfe von der Grösse eines Trinkglases angeklebt, welche, wenn der Saft reichlich fliesst, sich etwa in drei Stunden füllen, worauf man sie in grössere Gefässe abfüllt, eine Reihe Einschnitte weiter unten macht und diese Operationen noch zweimal wiederholt, worauf der Baum erschöpft ist [1]).

Statt der Thonformen wendet man jetzt birnförmige, kugelige oder auch flache Holzkeulen an, und im Inneren benutzen die Indianer die Ruder ihrer Canoes. Man überzieht sie mit Thon und verfährt dann wie oben angegeben. Zum Trocknen benutzt man das Feuer der Urucurinüsse, der Kerne von Palmen (*Attalea excelsa et speciosa*), welche einen dichten Rauch geben, der die Güte des Productes erhöhen soll. Im Handel findet sich Parakautschuk in Gestalt von Taschen oder Flaschen von etwa 12 cm Durchmesser und 5 cm Wandstärke oder in runden Scheiben von derselben Dicke und gegen 20 cm Durchmesser. Speckgummi, das im Inneren weiss ist, erhält man, indem man den Saft auf dicke Thonplatten giesst und trocknen lässt; es bildet 5 bis 8 cm dicke Tafeln von etwa 60 cm im Quadrat. Der an den Baumwunden und in den Gefässen eingetrocknete Kautschuk wird in Kugeln geformt, welche *negro heads* genannt werden.

Dem Parakautschuk nahestehend ist Cearaschnitzel (*Ceara scrap*) von *Manihot Glaziovii*, welcher Baum landeinwärts von Ceara in Brasilien wächst. Um den Saft zu gewinnen, entblösst man den unteren Theil des Stammes bis auf die Milchgefässe und breitet auf dem Boden

[1]) Hancock, Caoutschouc or India-Rubber Manufacture, London 1857, p. 154.

grosse Blätter aus, auf welche der Saft langsam herabfliesst und zu Fäden oder Schnüren eintrocknet, die als solche oder zu Kugeln geformt in den Handel kommen.

Westindischer Kautschuk wird aus dem oben erwähnten *Arbol del Ulé* in Centralamerika und Mexiko gewonnen. In San Salvador vermischt man den Milchsaft mit Wasser und lässt stehen, bis der Kautschuk sich wie Rahm ausgeschieden hat, zieht das trübe Wasser ab, fügt frisches zu und wiederholt dieses Verfahren, bis es klar abläuft, worauf man die Kautschukmasse mit etwas Alaunlösung versetzt, wodurch sie bald erhärtet. Man presst sie nun aus und trocknet im Schatten. Ebenso verfährt man in Carthagena und wendet dieses Verfahren auch an anderen Orten, wie in der Gegend von Pernambuco in Brasilien an, wo man den Milchsaft von *Hancornia speciosa* benutzt.

Im Handel findet sich der westindische Kautschuk in Form von Klumpen oder grossen aus Platten zusammengepressten Blöcken. In Panama und Nicaragua setzt man dem Milchsaft den Saft von *Ipomea bona nox* zu, wodurch er bald coagulirt und Kautschuk sich als wie frischer Käse riechende Masse ausscheidet, die man auspresst und in Kuchen formt.

Ostindischer Kautschuk wird, wie erwähnt, von *Ficus elastica* gewonnen, welcher Baum auch jetzt in Vorderindien, Hinterindien, dem malayischen Archipel, in Angola und Nubien cultivirt wird. Griffith berichtet, dass man in Assam die Wurzeln entblösse, Querschnitte mache, darunter ein Loch in den Boden grabe, in welches man ein in der Form einer Schale gefaltetes Blatt von *Phrynium capitatum* lege. Jetzt verletzt man den Stamm durch Kreuzschnitte, fängt den Saft in Holzgefässen auf, lässt den Kautschuk sich ausscheiden, erhitzt ihn mit Wasser, worauf man auspresst und trocknet. Im Handel findet er sich in Klumpen, die aus hellen und dunkeln Stücken zusammengeknetet sind.

Borneokautschuk. Der englische Arzt Howison, der sich in Penang aufhielt, berichtete schon 1798, dass beim Bahnen eines Weges durch das dichte Gebüsch an einem der Stutzsäbel der Milchsaft einer Kletterpflanze kleben blieb, welcher dann zu Kautschuk eintrocknete. Er beschrieb die Pflanze, welcher Roxburgh den Namen *Urceola elastica* gab. Dieselbe findet sich auf Borneo, Sumatra und den benachbarten Inseln und bildet einen Stamm von Armsdicke und häufig mehr, der sich in grosser Länge am Boden hinzieht und auf die Spitze der höchsten Bäume klettert. Ihre kleinen, grünlichen Blüthen haben die Form eines Kruges (*urceus*). Man benutzt jetzt ihren Milchsaft, wie auch den verschiedener Arten von Willughbeia, welche ebenfalls Kletterpflanzen sind und wie Urceola zu der Familie der Apynaceae gehören, zur Gewinnung von Kautschuk, indem man Salzwasser zusetzt, wodurch er coagulirt. Borneokautschuk findet sich im Handel in porösen, von Salzwasser durchtränkten Klumpen oder Kugeln. Derselbe enthält den Methyläther der

Dambose (Bd. III, §. 911), welche neuerdings als identisch mit Inosit erkannt wurde, der jedoch nicht zu der Zuckergruppe gehört, sondern Benzolhexhydroxid, $C_6H_6(OH)_6$, ist [1]).

Afrikanischer Kautschuk. Durch das ganze tropische Afrika zieht sich ein Gürtel kautschukhaltiger Kletterpflanzen, welche zu seiner Gewinnung benutzt werden, bei der man aber mit wenig Sorgfalt verfährt, so dass die Waare nur geringen Werth hat; dagegen liefern Madagascar und Mozambique ein dem Parakautschuk nahestehendes Product, welches von *Vahea madagascariensis et gummifera* abstammt, kletternde Sträucher oder Bäume, welche jetzt auch in Java cultivirt werden und deren Milchsaft man entweder durch Salzwasser coagulirt oder eintrocknen lässt. Wie schon früher angegeben, enthält derselbe die dem Inosit nahestehende Matezodambose. Im Handel findet er sich in Kugeln oder Klumpen; die beste Sorte ist röthlich gefärbt und die schlechtere schwarz.

(742) Der Kautschuk des Handels enthält, je nach seiner Gewinnung, verschiedene Beimischungen, wie Eiweissstoffe, Farbstoffe, Harze, Aschenbestandtheile u. s. w. Um ihn zu reinigen, zieht man ihn wiederholt mit heissem Wasser, Weingeist und Aether aus, löst den Rückstand in Chloroform und fällt die klare Lösung mit Alkohol; man erhält ihn so als farblose, dem arabischen Gummi gleichende Masse [2]). Faraday, welcher den Milchsaft untersuchte, den Hancock aus Südmexiko in einer gut verschlossenen Flasche erhalten hatte, fand darin 31·7 Proc. Kautschuk, welchen er rein erhielt, indem er die Flüssigkeit mit Wasser verdünnte und den Rahm, der sich ausschied, wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser schüttelte, dann auf einer porösen Platte trocknete, wobei eine farblose, undurchsichtige, elastische Haut zurückblieb, welche, nachdem alles Wasser entfernt war, durchsichtig wurde, und alle Eigenschaften des käuflichen Kautschuks hatte. Nees von Esenbeck und Marquart liessen den Satz von *Ficus religiosa* in Aether laufen und erhielten so einen Syrup, welcher auf Zusatz von mehr Aether einen Bodensatz gab. Die davon abgegossene klare Lösung hinterliess beim Verdunsten eine farblose, elastische Masse, welche noch Wachs enthielt, welches durch Kochen mit Weingeist entfernt wurde [3]).

Nach den Analysen von Faraday und Payen enthält Kautschuk auf je vier Atome Kohlenstoff sieben Atome Wasserstoff. G. Williams zeigte aber, dass aus der Zusammensetzung seiner Destillationsproducte, welche unten erwähnt werden, hervorgeht, dass er mit Terpentinöl polymer ist, zu welchem Schluss auch Bouchardat gelangte, und welchen Adriani durch Analyse des gereinigten Kautschuks bestätigte. Wie

1) Maquenne, Compt. rend. **104**, 225 und 1853. 2) Adriani, Jahresber. Chem. 1850, 521. 3) Ann. Chem. Pharm. **14**, 43.

aber Gladstone und Hibbert fanden, ist es sehr schwierig, einen vollständig sauerstofffreien Kautschuk zu erhalten [1]).

Kautschuk hat einen schwachen, aber sehr eigenthümlichen Geruch; er ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, sehr elastisch und zähe; frische Schnittflächen sind klebrig und lassen sich fest zusammenheften, welche Eigenschaft man früher im Laboratorium zur Darstellung von Röhren benutzte. Unter 0^0 wird er hart, weniger biegsam und elastisch. Er ist ziemlich hygroskopisch, schwillt in kochendem Wasser auf, wird klebrig; dasselbe findet bekanntlich statt, wenn man ihn längere Zeit kaut; nach dem Trocknen erlangt er seine ursprünglichen Eigenschaften wieder. Auch in kaltem, noch leichter in heissem Weingeist schwillt er, indem er denselben absorbirt, auf. Wenn scharf getrocknet, löst er sich in Aether, Chloroform, Benzol, Terpentinöl, Lavendelöl, geschmolzenem Naphtalin und anderen Kohlenmassen, wie auch in Schwefelkohlenstoff, besonders sehr leicht, wenn man 8 Proc. absoluten Alkohol zusetzt [2]). Er ist ein Nichtleiter der Elektricität und wird beim Reiben stark elektrisch (Faraday). Dem Licht ausgesetzt, absorbirt er Sauerstoff aus der Luft und wird spröde [3]). Spiller fand, dass die dünnen Kautschuküberzüge des wasserdichten Zeuges, welches man zum Verpacken benutzt, sich in ein dem Schellack ähnliches, in Weingeist lösliches Harz verwandelt hatten, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel $C_{10}H_{16}O_3$ entspricht [4]). Kautschukstopfen, Röhren u. s. w. muss man daher in gut verschlossenen Gefässen im Dunkeln aufbewahren, und hart gewordene Gegenstände lassen sich erweichen, wenn man sie erst dem Dampf von Schwefelkohlenstoff und dann dem von Petroleum aussetzt [5]). Uebergiesst man einen Bogen Papier mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol, belichtet die erhaltene Schicht unter einem Negativ und überträgt sie dann auf einen lithographischen Stein, so wird Druckerschwärze nur von den belichteten Stellen aufgenommen. Wenn Kautschuk mit Fetten oder Oelen in Berührung bleibt, so verliert er seine Zähigkeit und Elasticität.

Gladstone und Hibbert haben das specifische Brechungsvermögen des Kautschuks bestimmt und kommen zum Schluss, dass die Gruppe $C_{10}H_{16}$ drei doppelte Kohlenstoffbindungen enthält und eine offene Kette darstellt. Sie fanden ferner, dass reiner Kautschuk bei Luftabschluss noch nicht bei 200^0 schmilzt, und dass seine Lösung in Toluol bei dieser Temperatur ihre optischen Eigenschaften beibehält. Der gewöhnliche Kautschuk aber fängt gegen 120^0 an zu schmelzen und bleibt beim Erkalten weich und klebrig, wird aber in dünner Schicht allmälig wieder hart. Erhitzt man aber auf 200^0, so geht er beim Erkalten in eine schmierige, nicht mehr erhärtende Masse über. Bei der trockenen Destillation liefert er Isopren, C_5H_8, Dipenten, $C_{10}H_{16}$ (§. 724) und Heveen, $C_{320}H_2$ (§. 737).

[1]) Privatmittheilung. [2]) Payen, Jahresber. Chem. 1852, 638. [3]) Adriani, loc. cit.; Miller, Journ. chem. Soc. [2] 3, 173. [4]) Ibid. [2] 3, 44. [5]) Hempel, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 914.

Isopren ist eine bei 37° siedende Flüssigkeit[1]) und wahrscheinlich identisch mit Valerylen (Bd. III, §. 852). Wie schon erwähnt, verwandelt es sich beim Erhitzen in Dipenten. Lässt man es mit höchst concentrirter Salzsäure unter häufigem Umschütteln längere Zeit stehen, verdünnt dann mit Wasser und destillirt, so gehen die Verbindungen C_5H_9Cl und $C_5H_{10}Cl_2$ über, und es bleibt ein fester Körper zurück, der mit Wasser ausgekocht noch 1·7 Proc. Chlor zurückhält, sonst aber die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Kautschuks besitzt[2]).

Leitet man Chlor in eine Lösung von Kautschuk in Chloroform, so entsteht die Verbindung $C_{10}H_{14}Cl_8$, welche beim Verdunsten in gelben Schuppen zurückbleibt. Mit Brom entsteht zunächst die Verbindung $C_{10}H_{16}Br_4$, welche bei weiterer Einwirkung unter Entwickelung von Bromwasserstoff in die Verbindung $C_{10}H_{15}Br_5$ übergeht, die durch Aether in weissen Flocken gefällt wird (Gladstone und Hibbert).

(743) Kautschuk findet mannigfache Verwendungen, und für den Chemiker ist er ein höchst werthvoller Körper. Liebig sagt in seinen chemischen Briefen:

„Wenn man von den Fortschritten und der Entwickelung der neueren Chemie reden will, so kann man nicht umhin, den Mitteln und Werkzeugen, die der Chemiker zu seinen Arbeiten benutzt, eine Lobrede zu halten. Ohne Glas, ohne Kork, Platin und Kautschuk wären wir heute vielleicht nur halb so weit

„Wir verbinden durch Kork weite mit engen Oeffnungen, und mittelst Kork und Kautschuk construiren wir die zusammengesetztesten Apparate von Glas, ohne dazu den Metallarbeiter oder Mechanikus, Schrauben und Hähne zu bedürfen

„Ohne Kork und Kautschuk würden wir den Mechanikus bei allen unseren Arbeiten nicht entbehren können. Ohne Kautschuk allein wären die Apparate kostspieliger und zerbrechlicher; aber der Hauptvortheil, den beide gewähren, liegt in dem Gewinn der unendlich kostbaren Zeit."

Nachdem Condamine die wissenschaftliche Welt mit Kautschuk bekannt gemacht hatte, erhielt die französische Akademie 1751 durch Fresneau und 1768 durch Macquer weitere Nachrichten. Letzterer theilte unter anderem mit, dass man durch Aufstreichen einer Lösung von Kautschuk in Aether auf passende Formen kleine Röhren darstellen könne. Zunächst fand er aber nur Anwendung zum Auswischen von Bleistiftstrichen, weshalb er in England *India-rubber* genannt wurde. Priestley sagt in der Vorrede zu „*A Familiar Introduction to the Theory and Practise of Perspective*" 1770, „dass er nach dem Druck dieses Buches eine Substanz gesehen habe, welche sich ausgezeichnet dazu eigne, Bleistiftstriche zu vertilgen. Sie werde von Herrn Nairne,

[1]) Williams, Journ. chem. Soc. [1] 15, 110. [2]) G. Bouchardat, Compt. rend. 89, 1117.

der königlichen Börse gegenüber, verkauft, welcher für den halben Quadratzoll drei Schillinge verlange, ihn aber versichert habe, dass man damit mehrere Jahre auskomme."

Nach Hancock kostete die Unze Flaschenkautschuk eine Guinee; trotz dieses hohen Preises sah derselbe ein, dass Kautschuk sich zu besseren Zwecken eigne als nur zum Auswischen, und 1820 schnitt er daraus Ringe und Bänder, welche zum Befestigen von Handschuhen, für Strumpfbänder, Hosenträger u. s. w. benutzt wurden. Hierbei erhielt er aber viel Abfall, den er nicht verwenden konnte, ebenso wenig wie den in ungleichmässigen Massen vorkommenden Handelsartikel. Nach längeren Versuchen gelang es ihm aber, ein Verfahren zu erfinden, durch welches man Kautschuk von jeder Beschreibung in eine vollständig gleichmässige Masse verwandeln kann, aus der man Blöcke, Tafeln u. s. w. darstellte und daraus die gewünschten Artikel ausschnitt. Die dazu benutzte Maschine nannte er bezeichnend Masticator oder Verkauer.

Um dieselbe Zeit stellte Macintosh in Glasgow Cudbear (§. 233) dar und bezog das Ammoniakwasser, was er dazu brauchte, aus der Gasfabrik, musste aber den Theer mit in Kauf nehmen, welchen er auf Pech verarbeitete und suchte nun auch die Naphta nutzbar zu machen, was ihm gelang, indem er fand, dass sie durch Auflösen von Kautschuk einen Firniss liefert, mit dem man Zeuge wasserdicht machen kann, welche noch heute seinen Namen führen. Später bearbeitete er mit Hancock die weitere technische Verwendung des Kautschuks, und letzterer trat schliesslich als Theilhaber in die bekannte Fabrik von Charles Macintosh & Co., welche nach Manchester verlegt worden war, ein.

Der Kautschuk des Handels enthält verschiedene mechanische Beimischungen. Man reinigt ihn, indem man ihn erst in warmem Wasser einweicht, dann mit einem sich rasch drehenden Kreismesser, das durch überlaufendes Wasser kalt gehalten wird, in kleine Stücke zerschneidet und diese durch zwei Walzen, auf welche Wasser fliesst, zerquetscht, wobei breite Fetzen entstehen, die man trocknet. Um dieselben in eine gleichförmige Masse zu verwandeln, benutzt man den Masticator, auch Kneter (kneader) oder Wolf genannt, welcher aus einem starken, cannelirten, eisernen Cylinder besteht, in welchem sich eine dicke, gerippte Walze dreht, wodurch der Kautschuk innig durchknetet wird und sich stark erhitzt, weshalb man kaltes Wasser auffliessen lässt. Hancock fand, als er ohne dieses arbeitete, dass die Temperatur der Masse bis auf 158^0 stieg. Statt dieses Apparates wendet man jetzt zwei über einander stehende Walzen an, die einander 60 bis 30 mm genähert werden können und durch Dampf erhitzt werden, wobei man ein zusammenhängendes Blatt erhält, welches man zusammenrollt, wieder walzt, bis die Masse vollkommen gleichförmig geworden ist, worauf man sie in Blöcke presst. Um den Kautschuk schwarz zu färben, setzt man dabei Kienruss, für rothen Kautschuk gefälltes Antimonsulfid und für weissen Zinkweiss zu.

Aus den Blöcken erhält man durch Schneiden oder Auswalzen Plat-

ten, welche man dann weiter zu Scheiben, Röhren, Cylindern, Fäden für elastische Gewebe u. s. w. verarbeitet. Um ganz dünne Platten darzustellen, wird zerschnittener Kautschuk mit Steinkohlennaphta oder Schwefelkohlenstoff befeuchtet, wodurch er zu einem Brei aufquillt, den man in dünner Schicht ausbreitet und trocknen lässt.

Die Eingeborenen Mexikos und Brasiliens verstanden schon Zeuge mittelst des Milchsaftes der Kautschukbäume wasserdicht zu machen, und 1791 patentirte Peal zu diesem Zweck eine Lösung von Kautschuk in Terpentinöl. Wie oben erwähnt, gelang es Macintosh, dieses Verfahren praktisch zu machen. Um solche Stoffe herzustellen, mischt man Kautschuk mit so viel Steinkohlennaphta oder Terpentinöl, dass ein dicker Firniss entsteht, mit welchem man das Zeug bestreicht, auf dasselbe ein anderes mit dünnerem Firniss überzogenes Stück legt und dann durch Walzen presst. Für dickere Zeuge legt man auch eine dünne Kautschukplatte zwischen zwei Gewebe oder für dünnere eine auf ein Stück Zeug und zieht dann wiederholt durch erwärmte Walzen.

Lüdersdorf in Berlin fand 1832, dass, wenn man Kautschuk mit Schwefel mischt, er seine Klebrigkeit verliert, und 1839 nahm Goodyear in Amerika ein Patent auf geschwefelten Kautschuk, über dessen Herstellung er nichts Näheres angab, brachte aber 1842 Gummischuhe in den Handel, welche auch in der Kälte elastisch blieben. Um dieselbe Zeit untersuchten Brockedon und Hancock die Einwirkung von Schwefel auf Kautschuk. Letzterer fand, dass Kautschuk geschmolzenen Schwefel aufnimmt, ohne seine Eigenschaften wesentlich zu ändern.

Wenn man aber über den Schmelzpunkt erhitzt, so nimmt Kautschuk neue und sehr wichtige Eigenschaften an. Nach dem Vorschlage seines Freundes Brockedon nannte Hancock dieses Verfahren Vulkanisiren (Vulcanization), nach dem Gotte Vulkan, „da man Hitze und Schwefel anwendet und annimmt, dass diese mythologische Persönlichkeit mit denselben vertraut gewesen sei".

Nach Payen findet das Vulkanisiren bei 132° bis 140° in einigen Minuten statt. Gewöhnlich mischt man Kautschukschnitzel mit 7 bis 10 Proc. Schwefel und vereinigt durch wiederholtes Walzen, worauf man das Gemisch auf 140° bis 150° erhitzt.

Nach dem Verfahren von Parkes vulkanisirt man gereinigten Kautschuk oder die daraus gefertigten Gegenstände in einem kalten Gemisch von 100 Theilen Schwefelkohlenstoff und 2·5 Theilen Chlorschwefel, wäscht sie dann mit lauem Wasser ab und trocknet; dicke Gegenstände müssen wiederholt eingetaucht werden, während, um wasserdichte Gewebe zu vulkanisiren, man die Lösung mit einem Schwamm aufträgt.

Eine vorzügliche Methode, welche Gérard angegeben hat, besteht darin, den Kautschuk einige Stunden in eine auf 140° erhitzte Lösung von Kaliumpentasulfid vom specif. Gewicht 1·25 einzulegen, worauf man sie wäscht und trocknet.

Vulkanisirter Kautschuk hat eine graue Farbe, ist nicht klebrig,

auch in der Kälte sehr elastisch und biegsam und schwillt in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Kautschuks nur auf, ohne sich zu lösen. Er enthält 1 bis 2 Proc. Schwefel chemisch gebunden; der Rest ist mechanisch beigemischt und kann durch Kochen mit Natronlauge entzogen werden, wodurch auch verhindert wird, dass der vulkanisirte Kautschuk beim Aufbewahren hart und spröde wird, was auch, wie Hancock beobachtete, stattfindet, wenn man zu viel Schwefel anwendet oder zu stark erhitzt. Hierauf hat Goodyear 1853 eine neue Industrie gegründet, die des Hartgummis, Vulkanits oder Ebonits, welchen man erhält, indem man Kautschuk mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefel mischt und auf 150° erhitzt, wobei sich eine plastische Masse bildet, welche beim Erkalten hart und zähe wie Horn wird und sich wie dieses bearbeiten lässt. Ebonit ist ein ausgezeichneter Isolator für Elektricität und wird beim Reiben stark elektrisch.

Die Anwendungen des vulkanisirten Kautschuks sind ausserordentlich zahlreich. Man benutzt ihn für Schnüre, Riemen, Tafeln, elastische Gewebe, chirurgische Instrumente, Reisegeräthe, Puffer für Eisenbahnwagen, Kinderspielzeuge, Fussmatten, Schuhe, Regenmäntel, Felddecken, Rettungsboote, Tauchapparate u. s. w. u. s. w.

Hartgummi wird zu Kämmen, Federhaltern, Messergriffen, chirurgische und musikalische Instrumente, zu Silberbädern für Photographen, Trögen für galvanische Batterien, Scheiben für Elektrisirmaschinen, Abgüssen von Kunstgegenständen u. s. w. verwendet.

Im Jahre 1886 wurden in England 9265 Tonnen oder nahezu zehn Millionen Kilogramm Kautschuk im Werthe von 2 202 746 Pfd. Sterling eingeführt und davon 5470 Tonnen im Werthe von 1 281 499 Pfd. Sterling hauptsächlich nach Deutschland, Russland und den Vereinigten Staaten verschifft [1]).

(744) Guttapercha findet sich im Milchsaft von *Isonandra Gutta*, einem hohen Baum, welcher auf der Halbinsel Malacca, sowie auf Sumatra, Borneo und den anderen malayischen Inseln einheimisch ist und von den Eingeborenen Percha genannt wird, während Gutta der malayische Name für Gummi ist. Daraus dargestellte Stöcke, Reitpeitschen u. s. w. wurden schon als Merkwürdigkeiten im 17. Jahrhundert nach Europa gebracht, ohne besondere Aufmerksamkeit zu erregen. Der englische Arzt Montgomerie in Singapore machte 1842 zuerst auf die werthvollen Eigenschaften dieser Substanz aufmerksam, und im folgenden Jahre brachte Joze d'Almeida Proben nach England und legte sie der Asiatischen Gesellschaft vor. Ihr Werth wurde bald erkannt; im Jahre 1844 wurden zwei Centner nach Europa geschickt, und 1880 betrug die Einfuhr 65 856 Centner oder 3 345 484 kg im Werthe von 527 872 Pfd. Sterling [2]).

1) Watson Smith, Journ. Soc. chem. Ind. 6, 766. 2) Spon's Encyclop. 1653.

Um Guttapercha zu gewinnen, wurden früher die Bäume einfach gefällt, worauf man Einschnitte in die Rinde machte und den Milchsaft auffing. Jetzt zapft man die Bäume selbst an und knetet die sich beim Stehen oder Erhitzen ausscheidende Guttapercha mit den Händen durch, worauf man sie in Blöcke formt, die man trocknet. Guttapercha findet sich auch im Milchsaft einiger anderer Bäume, welche, wie Isonandra, zur Familie der *Sapotaceae* gehören. Namentlich reich daran ist *Bassia Parkii*, welcher Baum im äquatorialen Afrika sehr verbreitet ist und dessen Kerne die, der Sheabutter (Bd. III, §. 476) verwandte, Galambutter liefern. Diese Entdeckung einer neuen Quelle für Guttapercha ist von der grössten Wichtigkeit, da durch die rohe Weise, wie die Malayen den Guttaperchabaum behandeln, derselbe bald ausgerottet sein wird [1]).

Die Guttapercha des Handels bildet eine röthliche, marmorirte Masse, der Sand, Holzstückchen, Rindentheile u. s. w. beigemischt sind. Man reinigt sie im Grossen, indem man sie in feine Späne zerschneidet, auswäscht, trocknet und dann in der Knetmaschine zu Blöcken formt. Ganz rein und farblos erhält man sie durch Auskochen mit Alkohol, worauf man den Rückstand in Chloroform oder warmem Benzol löst, wenn nöthig die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann mit Alkohol fällt. Ihre Zusammensetzung ist von Hofmann [2]), Baumhauer [3]) und Adriani [4]) festgestellt worden. Sie löst sich in allen Lösungsmitteln des Kautschuks [5]); bei gewöhnlicher Temperatur ist sie hart, zähe und wenig elastisch; bei 25° wird sie biegsam; beim weiteren Erhitzen erweicht sie und wird bei 60° so plastisch, dass man sie zu irgend einer beliebigen Gestalt pressen, oder zu Fäden oder Bändern ausziehen kann. Bei 100° wird sie klebrig, und in kochendem Wasser schwillt sie etwas und wird fadenziehend, wobei sie 5 bis 6 Procent Wasser aufnimmt, welches an der Luft nur wieder langsam entweicht. Gegen 150° wird sie flüssig und zersetzt sich bei höherer Temperatur, wobei sie dieselben Producte, wie Kautschuk, liefert (Williams). Wie letzterer nimmt sie am Licht Sauerstoff auf und wird spröde; auch von Ozon wird sie heftig angegriffen. Im Dunkeln oder unter Wasser, namentlich Seewasser, verändert sie sich nicht.

Die Guttaperchaindustrie verdanken wir ebenfalls Hancock und Goodyear, welche auch fanden, dass ihre Veränderlichkeit an der Luft und dem Licht, sowie das Erweichen beim Erwärmen durch Vulkanisiren beseitigt werden. Man verwendet sie für ausserordentlich viele Zwecke, da sie beim Erwärmen plastisch wird und beim Erkalten die ihr gegebene Form beibehält, von Alkalien und Säuren, selbst Flusssäure [6]), nicht angegriffen wird und als Nichtleiter der Elektricität von keiner anderen Substanz übertroffen wird. Ferner hat sie als Schallleiter

[1]) Heckel u. Schlagdenhauffen, Compt. rend. 100, 1238; 101, 1069. [2]) Ann. Chem. Pharm. 115, 297. [3]) Journ. prakt. Chem. 78, 277. [4]) Jahresber. Chem. 1860, 496. [5]) Payen, ibid. 1852, 637. [6]) Städeler, Ann. Chem. Pharm. 87, 137.

eigenthümliche akustische Eigenschaften. Durch Zusatz von mehr Schwefel erhält sie die Eigenschaften des Ebonits und wird wie dieser verwendet. Nach Macintosh wird sie auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure gehärtet, worauf man anhaltend mit Wasser waschen muss. Um ihr grössere Elasticität zu geben, wird sie auch in verschiedenen Verhältnissen mit Kautschuk gemischt.

Gebleichte Guttapercha dient als Zahnkitt und zur Darstellung künstlicher Gebisse, die man mit Carmin röthlich färbt. Zu chirurgischen Zwecken dient Guttaperchapapier (*Gutta lamellata*), und eine Lösung von Guttapercha in Chloroform, welche Traumaticin genannt wird, findet an Stelle von Collodium Verwendung.

(745) Balata wird aus dem Milchsaft von *Mimusops Balata*, eines in Guiana und Brasilien einheimischen Baumes, gewonnen. Das Handelsproduct bildet eine lederartige Masse und enthält Sauerstoff. Die daraus erhaltene reine Verbindung ist mit Kautschuk und Guttapercha isomer[1]), wie ersteres elastisch und wird wie die letztere beim Erwärmen plastisch. Sie löst sich in denselben Flüssigkeiten, wie ihre Isomere und kann ebenfalls vulkanisirt werden.

Man benutzte sie zum Ueberziehen von Telegraphendrähten, für Isolatoren, chirurgische Instrumente u. s. w. Jetzt aber verwendet man sie in den Vereinigten Staaten als Kaumittel, von welchem jährlich 50 Tonnen consumirt werden. In neuerer Zeit hat die Production abgenommen, wohl, weil der Baum, welcher in Gegenden wächst, die höchst gesundheitsschädlich sind, nicht cultivirt und so allmälig ausgerottet wird[2]).

Coorongit nennt man eine kautschukähnliche Masse, welche 1866 in dem Bezirke Coorong in Südaustralien aufgefunden wurde, wo sie in mässig dicken Schichten auf dem Sande liegend vorkommt. Ueber ihren Ursprung weiss man nichts; wahrscheinlich ist sie eine Art von fossilem Erdharz. Bei der trockenen Destillation liefert sie gegen 82 Proc. flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe[3]).

Dammarharz stammt von der Fichte, *Dammara orientalis*, ab, welche in denselben Ländern, wie der Guttaperchabaum, vorkommt. Man benutzt es in seiner Heimath als Räucherungsmittel und für Kerzen, die man herstellt, indem man das Pulver in Palmblätter wickelt, oder es in Bambusstöcke füllt. Bei uns wird es für Firnisse und Lacke verwendet. Neben sauerstoffhaltigen Verbindungen kommt darin Dammaryl, $(C_{10}H_{16})_n$, vor, welches man isolirt, indem man das Harz mit warmem Weingeist erschöpft, den Rückstand mit Aether auszieht, die Lösung concentrirt und in warmes Wasser giesst. Man erhält es so als

[1]) Sperlich, Jahresber. Chem. 1869, 789. [2]) Spon's Encyclop. 1635.
[3]) Jahresber. Chem. 1872, 1147; Heinzerling, Kautschuk- und Guttaperchawaaren.

glänzendes, amorphes Pulver, welches bei 190° schmilzt und an der Luft Sauerstoff aufnimmt [1]).

Fichtelit kommt in einem Torflager bei Redwitz am Fichtelgebirge auf und in fossilen Kieferbäumen in Schuppen oder flachen Nadeln vor, und ist auch im Torfmoor von Franzensbad und in Dänemark gefunden worden. Aus Weingeist krystallisirt er in monoklinen Tafeln, welche bei 46° schmelzen und über 320° ohne Zersetzung destilliren [2]).

Dem Fichtelit sehr ähnlich ist der in Braunkohlenlagern vorkommende Hartit, welcher bei 74° schmilzt [3]). Ausserdem kennt man noch andere fossile Polyterpene.

[1]) Dulk, Journ. prakt. Chem. **45**, 36. [2]) Bromeis, Ann. Chem. Pharm. **37**, 304; Steenstrup und Forchhammer, ibid. **41**, 42; Clarke, ibid. **103**, 326. [3]) Haidinger, Pogg. Ann. **54**, 261; Schrötter, ibid. **59**, 43.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden.

Mit einem Vorwort von **Justus von Liebig.**

Fünfzehnte neu bearbeitete und verbesserte Auflage. Zweiter unveränderter Abdruck. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 11 *M.*

Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden.

Sechste neu bearbeitete und verbesserte Auflage.

Zwei Bände. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 30 *M.*

Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische

Untersuchung des Wassers.

Zum Gebrauche für Chemiker, Aerzte, Medicinalbeamte, Pharmaceuten, Fabrikanten und Techniker bearbeitet von

Dr. F. Tiemann, Professor an der Universität Berlin, und **Dr. A. Gärtner,** Professor an der Universität Jena.

Zugleich als **dritte** vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage von **Kubel-Tiemann's** Anleitung zur Untersuchung von Wasser, welches zu gewerblichen und häuslichen Zwecken sowie als Trinkwasser benutzt werden soll.

Mit vielen Holzstichen und 10 chromolithographischen Tafeln. gr. 8. geh. Preis 22 *M.* 50 *₰*

Die Anilinfarben und ihre Fabrikation

von **Dr. K. Heumann,**

Professor am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Erster Theil. **Triphenylmethan-Farbstoffe.** Mit 42 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 20 *M.*

Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde.

Gesammelte Gedächtnissreden von

Aug. Wilh. v. Hofmann.

Mit Porträtzeichnungen von **Julius Ehrentraut.**

Drei Bände. gr. 8. geh. Preis 20 *M.*

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Aus

Justus Liebig's

und

Friedrich Wöhler's

Briefwechsel

in den Jahren 1829 — 1873.

Unter Mitwirkung von **Fräulein Emilie Wöhler** herausgegeben von

A. W. Hofmann.

Zwei Bände. gr. 8. geh. Preis 16 *M.*

Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate.

Unter Benutzung eines Manuscriptes des

Dr. Arthur Calm,

weil. Privatdocent zu Zürich,

herausgegeben

von

Dr. Karl Buchka,

Privatdocent an der Universität zu Göttingen.

Erste Lieferung. gr. 8. geh. Preis 8 *M.* 50 *₰*

Die Industrie

des

Steinkohlentheers und Ammoniaks.

Von **Dr. Georg Lunge,**

Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 195 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 20 *M.*

Factoren-Tabellen

zur Ausführung chemischer Rechnungen mittels der von L. Meyer und K. Seubert gegebenen **Atomgewichte** berechnet von

Joaquim dos Santos e Silva,

Leiter der praktischen Uebungen im chemischen Laboratorium der Universität Coimbra (Portugal).

8. Cart. in Leder-Imitation. Preis 2 *M.*

Die Genesis der Elemente

von **William Crookes.**

Ein Vortrag, gehalten in der „Royal Institution" zu London am 18. Februar 1887.

In das Deutsche übertragen von **Dr. Alfred Delisle.**

Mit drei Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 1 *M.*

Kruis

Roscoe, Henry E. / Schorlemmer, Carl / Brühl, Julius Wilhelm

Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der organischen Chemie

Bd.: 2

Braunschweig 1886 - 1889

Chem. 257 rv-4
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11582349-6